

3 р. 75 к.

Переплет 30 к.

П. М. Л У К Ъ Я Н О В

К У Р С
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ
ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ



us

K

us hand
2 hand
10/11-307

ЧАСТЬ I

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ

Научно-технической секцией Государственного ученого совета допущено в качестве руководства для высших технических учебных заведений



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1930 ЛЕНИНГРАД

ИЗДАТЕЛЬСТВО

КАРБОНАТНО-ТЕХНОЛОГИИ

МАШИНЫ И АППАРАТЫ

ЧАСТЬ I

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И КОНСТРУКЦИЯ

МАШИНЫ И АППАРАТЫ

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И КОНСТРУКЦИЯ
МАШИНЫ И АППАРАТЫ



Н-60. Гиз. № 37540

Ленинградский Областлит № 61214

Тираж 7000 — 23 1/2 л.

Заказ № 615

Государственная типография имени Евг. Соколовой. Ленинград, проспект Красных Командиров, 29

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ.

С момента выхода в свет второго издания первой части курса „Химической технологии минеральных веществ“ прошло менее года. В течение этого времени в методах производства минеральных кислот не произошло существенных изменений, а поэтому настоящее, третье издание почти не отличается от второго. Там, где оказалось возможным, дополнен статистический материал и исправлены опечатки, вкравшиеся во второе издание.

Январь 1930 г.

Проф. П. Лукьянов.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Второе издание настоящей книги, так же, как и первое, предназначено прежде всего для лиц, впервые приступающих к изучению химической технологии. Под этими лицами я подразумеваю учащихся высшей технической школы.

Эволюционирование техники вообще, в частности химической техники, заставило меня в значительной степени переработать первое издание и поместить те способы работ, которые в настоящее время в крупном масштабе эксплуатируются в Западной Европе и Америке и постепенно вводятся на заводах нашего Союза. Я воспользовался также теми данными, которые приобрел во время своей заграничной командировки в 1926—1927 году.

Мною обращено должное внимание на утилизацию побочных продуктов, на химизм процессов и на современное состояние нашей союзной основной химической промышленности.

Во втором издании этой книги я умышленно исключил материалы по технологии синтетического аммиака, а также по технологии аммиака вообще, необходимого для фабрикации азотной кислоты. Этот материал считаю более правильным поместить во второй части курса (во втором издании), в которой мною излагается технология щелочей.

Методы анализов продуктов основной химической промышленности помещены мною по преимуществу те, которые в настоящее время утверждены в качестве стандартных методов комиссией по стандартизации при СТО. Мною также помещены современные общесоюзные стандарты по минеральным кислотам.

Я попрежнему стремился дать упрощенные, ясные и четкие схемы производственных процессов, и там, где это явилось возможным, даю статистику добычи сырья и производств кислот за последние годы.

Помещая новейшие методы производств, этот курс считаю полезным и для специалистов-инженеров, работающих в области основной химической промышленности.

Проф. П. Лукьянов.

Москва, январь 1928 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Настоящий курс предназначен для лиц, впервые приступающих к изучению химической технологии минеральных веществ. Для специалистов курс этот пригоден постольку, поскольку в нем встречается все новое, что было сделано в последние годы в Западной Европе и в Америке.

Курс „Основной химической промышленности“ предполагается выпустить в трех частях: часть вторая будет заключать производство щелочей и часть третья—производство минеральных солей.

В настоящей книге все имеющее второстепенное значение напечатано мелким шрифтом и, в зависимости от программы того или иного учебного заведения, может быть или изучаемо или выпущено.

Те методы работ, которые нередко встречаются в ранее изданных курсах химической технологии, представляющие в настоящее время лишь интерес исторический, в настоящем руководстве выпущены.

Большое внимание обращено на химизм процессов. Описание методов анализа сырья и готовых фабрикатов далеко не полное. Это сделано с целью не загромождать курса, тем более, что описание методов анализа интересующиеся найдут в специальных курсах „технического анализа“. Еще менее уделено внимания контролю производств, а именно: описанию аналитических методов промежуточных продуктов, отбросов и пр.

Цель настоящей книги — дать в сжатом виде начинающим изучать химическую технологию понятие о современных способах получения основных химических продуктов. Приступающие к изучению предлагаемого курса должны быть достаточно хорошо знакомы с основами неорганической, физической и аналитической химии, а также с основными аппаратами и процессами химической технологии.

Проф. П. Лукьянов.

Высшее техническое училище.
Москва, июнь 1923 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие к третьему изданию	3
„ ко второму изданию	—
„ к первому „	4
ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ . . .	9
ОСНОВНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	19
МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ РОЛЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШ- ЛЕННОСТИ	20
ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕКИСЛОТЫ	23
УГЛЕКИСЛЫЙ КАЛЬЦИЙ	25
Анализ известняка	26
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОТЫ И ОКИСИ КАЛЬЦИЯ	27
УСТРОЙСТВО ИЗВЕСТКООБЖИГАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ	32
Контроль работы известкообжигательных печей	37
Компримированная углекислота	38
ЛИТЕРАТУРА ПО УГЛЕКИСЛОТЕ	40
ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	41
История сернокислотного производства	42
СЕРНЫЙ КОЛЧЕДАН	45
Испанский колчедан	46
Норвежский „	47
Американский „	—
Французский „	—
Русский „	—
Хвосты от флотации	51
Анализ серного колчедана	—
ГАЗЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ	55
Цинковая обманка	58
Анализ цинковой обманки	61
СЕРА	—
Американская сера	65
Сицилийская „	68
Очистка сицилийской серы	72
Японская сера	73
Сера из содовых остатков	—
„ „ сернокислых и сернистых соединений	75
„ „ газоочистительной массы	77
„ „ сернистого газа	78
Сорта серы	—

	Стр.
ГАЗООЧИСТИТЕЛЬНАЯ МАССА	80
ГИПС	—
КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СЫРЬЯ и участие разных ВИДОВ ЕГО в серно- кислотной промышленности	81
ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ	84
ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ИЗ КОЛЧЕДАНОВ	85
Теория обжига серного колчедана	—
Печи для сжигания серного колчедана	88
Ручные печи для сжигания крупного колчедана	89
" " " " " мелкого	91
Механические печи	93
ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ	99
" " СЖИГАНИЯ СЕРЫ	103
" " ПОЛУЧЕНИЯ SO_2 ИЗ ГАЗООЧИСТИТЕЛЬНОЙ МАССЫ	105
" " " " " ГИПСА	—
КОНТРОЛЬ РАБОТЫ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ SO_2	108
Анализ колчеданных огарков	109
Обожженная цинковая обманка	—
Анализ печных газов	—
УТИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА	—
Аггломерация колчеданных огарков	—
Извлечение меди из колчеданных огарков	114
Утилизация цинкового огарка и продукта обжига полиметалличе- ских руд	120
Утилизация продукта обжига гипса	—
ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА	120
СОСТАВ ГАЗОВ И ИХ ОЧИСТКА	121
КАМЕРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	134
Аппаратура. Башня Гловера	137
Устройство и работа камер	141
Устройство башен Гей-Люссака	144
Приспособления для подъема кислот	—
ТЕОРИЯ КАМЕРНОГО ПРОЦЕССА	147
КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	153
ДРУГИЕ ФОРМЫ КАМЕРНОГО ПРОЦЕССА	158
Система Моритца	165
" Милльс-Пакарда	168
Тангенциальные камеры	171
Система "Packed-cell"	173
Башенная система Опля	174
" " Петерсена	177
Система Шмиделя и Кленке	180
Башенная система Гайяра	182
Волчки-интенсификаторы	183
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	187
Каскадные аппараты	189
Аппараты Кесслера	191
" Гайяра	196
Электрические конденсаторы	199

	Стр.
ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ . . .	200
Теория контактного процесса	202
Обзор контактных способов	205
Очистка газов	206
Способ Тентелевского химического завода	208
„ Баденской анилиновой и содовой фабрики	217
„ Гересгоффа-Байера	221
„ Грилло-Шредера	224
„ Союза маннгеймских химических фабрик	228
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОНТАКТНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	233
СОРТА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	236
АНАЛИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	238
УКУПОРКА И ТРАНСПОРТ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	242
СТАТИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	243
ЛИТЕРАТУРА ПО СЕРНОЙ КИСЛОТЕ	245
ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	247
Свойства азотной кислоты	254
Применение азотной кислоты	255
ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОЗДУХА	256
Теория процесса	—
Практика сжигания азота	260
Способ Биркеланда и Эйде	—
„ Паулинга	265
„ Акц. о-ва „Нитрум“	268
„ Баденской анилиновой и содовой фабрики	271
„ Мосницкого	272
РАСХОД ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ДУГОВЫХ СПОСОБАХ	—
ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ АММИАКА	—
Абсорбция окислов азота	279
Анализ аммиака	280
ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕЛИТРЫ	—
Селитра	281
Добыча чилийской селитры	282
Свойства селитры	285
Анализ чилийской селитры	—
АППАРАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕЛИТРЫ	287
Способ завода Грисхейм	288
„ Гутмана	290
„ Юбеля	292
„ Соклунд	294
„ Валентинера	—
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	297
Фабрикация азотной кислоты из отработанных кислот	299
АНАЛИЗ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И БИСУЛЬФАТА	300
СОРТА И ТРАНСПОРТ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	302
СТАТИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА	303
ЛИТЕРАТУРА ПО АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ И АЗОТУ	305

	Стр.
ПРОИЗВОДСТВО СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ	306
Свойства соляной кислоты	307
Применение соляной кислоты	—
ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ	308
САМОСАДОЧНАЯ СОЛЬ	312
Астраханская соль	313
Кавказская соль	315
Крымская "	316
Сибирская "	—
КАМЕННАЯ СОЛЬ	318
Илецкая соль	319
Брянцевская соль	320
Кавказская соль	321
Закаспийская соль	—
ВЫВАРОЧНАЯ СОЛЬ	—
Пермская выварочная соль	328
Бахмутская и славянская выварочная соль	—
Сибирская выварочная соль	329
Состав и сорта выварочной соли	—
МОРСКАЯ СОЛЬ	—
СТАТИСТИКА ДОБЫЧИ СОЛИ В СССР	331
АНАЛИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ	332
ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФАТА ИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ	333
Пламенные сульфатные печи	334
Муфельные "	335
Механические "	338
Способ Гаргривс-Робинсона	342
СИНТЕТИЧЕСКАЯ СОЛЯНАЯ КИСЛОТА	343
ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	346
КОНДЕНСИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА	—
ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ	356
АНАЛИЗ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФАТА	357
Сорта соляной кислоты	361
СТАТИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ	—
ЛИТЕРАТУРА ПО СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ	362
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	363

ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.

Еще в глубокой древности человек стремился получить предметы, необходимые для его жизни. В эпоху каменного века, в эпоху, так сказать, „первобытной культуры“ мы видим применение орудий, сделанных из камня, дерева или кости. Позднее, в эпоху „бронзового века“, человек начинает пользоваться металлическими изделиями из бронзы. Египтяне и китайцы открывают способ изготовления стекла, римляне — способ изготовления мыла и пр. Постепенное накопление технических знаний открывает широкую дорогу употреблению металлов.

С развитием культуры примитивные способы получения необходимых для культурной жизни человека предметов постепенно совершенствуются, и в настоящее время для удовлетворения потребностей современного человека мы видим организованные фабрики, заводы и пр., выпускающие колоссальное количество предметов, необходимых для человека и создающих культурные условия для его жизни.

Разнообразное сырье, которое в древности служило лишь для некоторых, вполне определенных и узких целей, в настоящее время находит применение в различных отраслях промышленности. Так напр дерево, которое применялось в древности лишь как топливо и как материал для постройки жилищ, в настоящее время служит также и для получения бумаги, уксусной кислоты, древесного спирта и пр. Поваренная соль, которая в древности только подмешивалась к пище, в настоящее время служит также и исходным продуктом (сырьем) для изготовления многих ценных химических продуктов, как-то: хлора, соды, соляной кислоты и пр.

Наука, изучающая способы переработки продуктов природы, или так называемого сырья, в предметы человеческого потребления, изучающая средства целесообразного ведения этих способов переработки с наименьшими затратами сырья, энергии и пр., носит название технологии. Слово „технология“ происходит от двух греческих слов: *techné* — искусство и *logos* — наука.

Технология, как самостоятельная дисциплина, была основана проф. Бекманом¹; им же в 1772 году этой науке было дано название „технология“.

Технология подразделяется на технологию механическую и технологию химическую. Те процессы, в которых обрабатываемый материал подвергается механическим операциям, изменяющим его внешний вид или физические свойства, но не изменяющим структуру материала, его химический состав, относятся к технологии механической. Процессы обработки дерева с целью получения из него строительного материала рассматриваются в „механической технологии“. Там же рассматриваются процессы обработки волокон для получения из них пряжи и тканей, процессы обработки металлов литьем, ковкой, прокаткой и пр. Материал здесь изменяет лишь внешнюю форму, сохраняя свой химический состав.

Те процессы, которые сопряжены с изменением химического состава материала, в которых материал претерпевает глубокое изменение, рассматриваются в технологии химической. Процессы получения из дерева уксусной кислоты и бумаги, получения металлов из руд и пр. рассматриваются в „химической технологии“.

Химическая технология рассматривает процессы получения разнообразных химических продуктов минерального происхождения (основная химическая промышленность), способы добывания различных металлов из руд (металлургия), фабрикации стекол и керамических изделий, производства минеральных и органических красок, питательных веществ (сахара, крахмала, спирта и пр.), процессы улучшения качеств волокнистых веществ (крашение, беление и аппретура), производство бумаги и взрывчатых веществ, процессы обработки кожи и переработки нефти, каменного угля, дерева и пр. Все эти процессы требуют сырья или полуфабрикаты минерального или же органического происхождения. Та часть химической технологии, в которой рассматриваются процессы переработки минерального сырья, входящего в состав земной коры, или же сырья из воздуха (азот и кислород), носит название химической технологии минеральных веществ, а та часть, где рассматриваются процессы переработки сырья органического происхождения, сырья, добываемого из недр земли (нефть, каменный уголь) или доставляемого растительным и животным царствами, — химической технологии органических веществ.

В химической технологии рассматриваются не только „процессы“ получения вещества. Для получения исчерпывающей картины произ-

¹ Иоганн Бекман (1739—1811) был преподавателем физики и естественной истории при евангелической гимназии в Ленинграде, а впоследствии (с 1770 года) состоял профессором в Геттингенском университете по кафедре камеральных наук.

водства необходимо знакомство с „исходными продуктами“, с так называемым „сырьем“, применяемым в процессе, знакомство с качеством готового продукта или товара. Описание сырых материалов мы можем найти в других научных дисциплинах: в минералогии, ботанике, агрономии и пр. Однако это описание не всегда излагается так, как это необходимо при изучении технологии. Поэтому в курс технологии целесообразно вводить описание сырья. Описание готовых продуктов или „товара“ нередко выделяется и именуется товароведением. В «товароведении» рассматриваются качества товаров как предметов торговли, описываются способы анализа и испытания сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов, имеющих обращение в торговле. Нечто иное подразумевается под техническим анализом. В эту дисциплину входит не только описание методов испытания сырья и готовых фабрикатов, но и всех промежуточных продуктов, получаемых в процессе работы, и контроль эксплуатации технологических процессов.

Для воспроизведения технологического процесса необходимо: 1) сырье, 2) аппарат и 3) энергия. Изучающий курс химической технологии знакомится с этими тремя основными элементами всякого технологического процесса. Кроме того необходимо знакомство с качеством полученного фабриката и с „техникой“ процесса. Под техникой процесса подразумевается совокупность сведений и правил, которые необходимо применять для продуктивной эксплуатации технологического процесса. В технику процесса входит контроль производства.

Всякий технологический процесс должен быть экономически выгодным. Экономичность данного технологического процесса зависит от качества и доступности сырья, минимальных затрат сырья, энергии (тепловой, электрической и пр.) и рабочей силы, от простоты процесса (что имеет прямую связь с простотой применяемых для процесса аппаратов), от непрерывности и автоматичности процесса, от качества получаемого продукта и пр. Здесь мы не упоминаем о времени и месте, что также оказывает немалое влияние на экономичность процесса.

Стремление создать экономически выгодные условия работы было причиной замены некоторых видов сырья другим, более доступным, замены аппаратов простейшими и удобными для работы, хотя бы напр. в смысле контроля производства, ремонта и пр.

Разумная утилизация побочных продуктов также не мало влияет на экономичность процесса.

Как на пример замены ценного сырья более доступным мы укажем на серу, которая в первой половине прошлого столетия служила главным сырьем для продукции серной кислоты и лишь впослед-

ствии была заменена более доступным, более распространенным в природе минералом — серным колчеданом.

Применявшиеся для концентрации серной кислоты дорогие аппараты из платины впоследствии были заменены более дешевыми аппаратами из камня, фарфора, чугуна или же кварца.

При получении соды по способу Леблана в качестве побочного продукта производства получается сернистый кальций, который долгое время являлся отбросом производства. Потеря с этим продуктом (CaS) ценной серы долгое время создавала невыгодные условия для эксплуатации этого способа. Найденный впоследствии способ утилизации этого отброса, а именно способ извлечения из него серы, сделал процесс Леблана более рентабельным.

На утилизацию побочных продуктов, не имеющих непосредственного практического применения, должно быть обращено не мало внимания, так как с отбросами нередко выбрасываются ценные элементы, как напр. хлор, находящийся в хлористом кальции, являющемся отбросом в производстве соды по способу Сольве и хлора — по Велдону, железо в колчеданных огарках в производстве серной кислоты и пр.

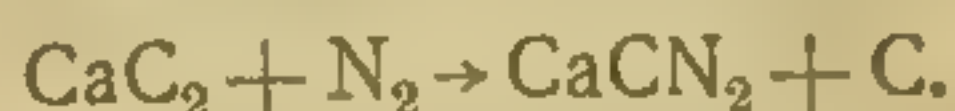
Кроме этой существенной причины — потери ценных элементов — отбросы приносят громадные неудобства, занимая с течением времени массу места, а попадая в атмосферу или в сточные воды, загрязняют их. Газообразные отбросы, напр. газы металлургических печей, отравляют окружающую атмосферу, губительно действуют на растительность и людей; жидкие отбросы, напр. сульфитные щелока целлюлозного производства, ядовиты и не могут быть спущены в водоемы без предварительного обезвреживания их; некоторые твердые отбросы под действием воздуха и влаги дают растворимые в воде вредные вещества, вымываемые атмосферными осадками в реки и др. водоемы, загрязняя их. Напр. такое явление имеет место с отвалами сернистого кальция (CaS), получаемого в производстве соды по способу Леблана. Все эти неудобства, связанные с получением отбросов производства, побуждают изыскивать способы их утилизации. В этом отношении современная техника сделала многое.

С точки зрения акад. Вальдена „отбросы есть химическое сырье, пока еще не нашедшее своего специалиста-промышленника, пока еще не попавшее на соответствующий завод“. Такой взгляд на отбросы подтверждается историческими фактами: газы металлургических печей, содержащие SO_2 , в настоящее время в большинстве культурных стран применяются для получения серной кислоты, сульфитные щелока от производства целлюлозы служат для приготовления из них спирта или же применяются для целей дубления кож, а из сернистого кальция добывается элементарная сера. При получении сульфата

(серноокислого натрия) из поваренной соли в качестве побочного продукта получается газообразный хлористый водород, долгое время не находивший применения. Этот газ выпускался в атмосферу, причиняя вред населению и растительности. В Англии, стране с сильно развитой химической промышленностью, правительство, учитывая вред, приносимый хлористым водородом, запретило выпускать его в атмосферу. Это было импульсом к изысканию способа утилизации этого газа. Изыскания эти увенчались успехом: из хлористо-водородного газа пропусканием его через воду стали изготовлять соляную кислоту, которая нашла широкое применение для получения хлористого цинка и др. солей, для получения хлора по способу Вельдона и пр. Впоследствии газообразный HCl непосредственно перерабатывался по способу Дикона (Deacon) в хлор, столь необходимый для фабрикации хлорной извести.

То, что когда-то называлось отбросом производства, в настоящее время в большинстве случаев является побочным продуктом, представляющим определенную ценность и находящим применение в промышленности.

Нередко в промышленности некоторые „побочные продукты“, не находящие применения, превращают путем определенных операций в исходные или же вспомогательные вещества. Процесс этот в технике носит название регенерации. Так напр. для получения кальций-цианамида по способу Франко-Каро необходим азот. Реакция получения кальций-цианамида из карбида кальция (CaC_2) и азота может быть выражена следующим равенством:

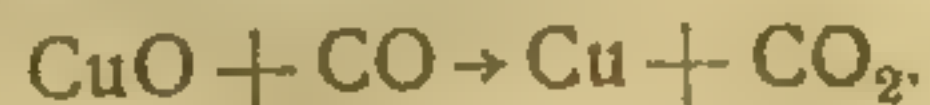


По одному из способов необходимый для реакции азот получали из воздуха путем отнятия от последнего кислорода с помощью меди:

$$2 \text{Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{CuO}.$$

Медь окисляли до окиси меди (CuO), а свободный азот применяли для фабрикации кальций-цианамида.

Полученную окись меди регенерировали, для чего применяли генераторный газ, содержащий CO:



Полученная металлическая медь снова применялась для получения азота¹.

Возвращаясь к составным элементам технологического процесса, следует указать, что химическая технология минеральных веществ, или

¹ В настоящее время указанный способ получения азота на практике не применяется. Элементарный азот в промышленности получают из жидкого воздуха. Способ основан на различной точке кипения сжиженных азота и кислорода.

так называемая „крупная химическая промышленность“, потребляет довольно разнообразное сырье: железные руды, колчеданы, селитру, калийные соли, хлористый натрий, фосфаты, серу, песок, глину, боксит, хромовые, марганцевые, цинковые, оловянные и пр. руды, известняк, мел и пр. В качестве сырья и вспомогательных материалов имеют широкое применение вода и уголь; последний является не только материалом, доставляющим тепловую энергию, но и служит сырьем, напр. для получения кальцийкарбида ($2\text{CaO} + 5\text{C} \rightarrow 2\text{CaC}_2 + \text{CO}_2$), сернистого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$) и пр.

Атмосферный воздух также служит сырьем в большинстве окислительных процессов или же применяется для фиксации атмосферного азота (для получения азотной кислоты из воздуха, кальций-цианамиды, аммиака — синтезом из элементов и пр.).

Мировой масштаб потребления некоторых видов сырья достигает колоссальных цифр. Распределение сырья в земной коре на доступной человеку глубине весьма неравномерно. Есть страны, где месторождения некоторых видов сырья являются чуть ли не единственными на всем земном шаре. Напр. месторождения селитры (NaNO_3) находятся только в Южной Америке. Селитра, хотя и встречается в других странах, но мощность месторождений там настолько незначительна, что никакого практического значения эти месторождения не имеют.

Некоторое сырье, хотя и распространено в природе, но необычайно рассеяно по земному шару. Таков напр. ванадий, который встречается главным образом в основных породах в количестве от 0,01 до 0,5% и меньше; определенных минералов, содержащих более или менее значительное количество ванадия, весьма немного, а большие отложения этих минералов встречаются крайне редко. И вот этот необычайно рассеянный по земному шару элемент в 10 000 раз более распространен в природе, чем более известные нам золото и серебро.

Элемент селен, применяемый в промышленности для обесцвечивания стекла, также необычайно рассеян в природе и обычно в виде изоморфной подмеси сопровождает минералы: серный колчедан (FeS_2) и халькопирит (CuFeS_2), редко встречаясь в виде селенистых минералов.

Есть сырье, распространенное в одних странах, и иногда в больших количествах, но совершенно отсутствующее в других.

Техника стремится использовать то сырье, которое является наиболее доступным. В прошлом столетии для получения азотной кислоты служила исключительно селитра (NaNO_3). Колоссальный недостаток селитры, этого ценного вещества, необходимого не только для фабрикаций азотной кислоты, но и применяемого для целей удобрения, отдаленность месторождений селитры от районов потребления —

побудили искать другие способы получения азотной кислоты из другого сырья.

После долгих лет исследований удалось получить азотную кислоту из азота воздуха, а позднее — из аммиака.

Второй элемент каждого технологического процесса — аппарат — играет также громадное значение для осуществления технологических процессов, которые протекают при определенных условиях. Температура, давление, поверхность соприкосновения реагирующих веществ, концентрация, физическое состояние вещества и пр. должны быть точно определены с целью правильного ведения химического процесса и его законченности.

В зависимости от задач изменяется и сложность аппарата.

В качестве энергии — третьего элемента технологического процесса — применяют энергию тепловую, механическую, электрическую, а в последние годы, правда в очень малых масштабах, энергию световую.

Для ускорения химических процессов в последние 2—3 десятилетия применяют так называемые катализаторы, газообразные, жидкие или твердые вещества, изменяющие скорость химических реакций. С помощью катализаторов готовят серную кислоту, аммиак, азотную кислоту (из аммиака), хлор по способу Дикона, водород и пр. Масштаб применения катализаторов в химической промышленности увеличивается с каждым годом, и можно полагать, что в будущем громадное большинство химических процессов будет осуществляемо с применением катализаторов.

Наибольшим применением из всех видов энергии в химической промышленности пользуется тепловая, которая ускоряет течение большинства химических реакций.

При эксплуатации химических процессов стремятся, при затрате минимальных средств, получить возможно больше готового продукта или товара. Химические процессы совершаются между веществами, взятыми в строго определенных весовых (или объемных) отношениях. При этом количество веществ остается неизменным: во время реакции вес веществ не может ни увеличиться ни уменьшиться.

Этот закон сохранения вещества находит свое выражение в химических формулах и позволяет нам не только составить точное представление о качественной стороне химических реакций, но и о количествах веществ реагирующих и веществ полученных.

На основании известных нам химических реакций мы всегда легко можем подсчитать, какое количество реагирующих веществ должно быть взято и какое получится.

Мы можем подсчитать, в каких соотношениях должны быть взяты исходные продукты (сырье) для получения напр. азотной кислоты из

селитры. Реакция образования азотной кислоты из селитры совершается по уравнению: $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$. Зная молекулярные веса этих веществ, мы можем подсчитать их количество:

молекулярный вес NaNO_3	85	}	сумма 183
" " H_2SO_4	98		
" " NaHSO_4	120	}	сумма 183.
" " HNO_3	63		

Таким образом при взятии 85 весовых частей NaNO_3 (селитры) и 98 весовых частей серной кислоты (100%-ной H_2SO_4) получится 120 вес. частей бисульфата натрия (NaHSO_4) и 63 части безводной азотной кислоты. Зная теоретически ход процесса, мы можем вычислить, в каких соотношениях должны быть взяты реагирующие вещества.

Написав уравнение образования азотной кислоты из селитры и серной кислоты, мы тем самым предполагаем, что этот процесс образования относится к идеально протекающим процессам, т. е. весь NaNO_3 реагирует с H_2SO_4 , и что эти вещества абсолютно чисты. Далее мы предполагаем, что никаких потерь во время процесса не происходит. К сожалению в технике эти предположения не осуществимы. Природная селитра не содержит 100% NaNO_3 , некоторая часть селитры остается неразложенной, и часть готового продукта механически теряется. Предположим, что при процессе разложения 85 весовых частей селитры получались не 63 вес. части азотной кислоты, как это должно быть теоретически, а всего лишь 58. Из этих цифровых данных, для выражения производительности процесса, можно определить выход, т. е. процентное отношение фактически полученного количества продукта к теоретическому выходу. Для нашего случая этот выход будет

$$\frac{58 \cdot 100}{63} = 92\%.$$

При самых благоприятных условиях выход всегда ниже теоретического. Чем ближе выход к теории, тем процесс выгоднее, и наоборот, чем значительнее разница между теоретическим количеством и фактическим, тем процесс менее рационален.

Вопрос о практической пригодности или вернее материальной выгоде того или иного процесса не разрешается только определением „выхода“. При решении этого вопроса выявляют все детали процесса, касающиеся сырья, аппаратуры, энергии и готового фабриката.

Как общее правило можно считать, что только те из химических процессов выгодны, которые удовлетворяют следующим 8 требованиям:

- 1) Исходный материал (сырье) доступен и дешев.
- 2) Процесс протекает без образования побочных продуктов, или, в случае их получения, побочные продукты находят рациональное при-

менение (утилизируются)—как продукты торговли или как полуфабрикаты—для дальнейшей переработки или регенерации.

3) Не образуется вовсе отходов, причиняющих различные неудобства и требующие обезвреживания.

4) Выход продукта не отличается в сильной степени от теоретического выхода.

5) Аппаратура несложна и не подвергается сильному изнашиванию.

6) Расход энергии и рабочей силы на единицу полученного фабриката относительно невелик.

7) Контроль процесса не сложен.

8) Полученный продукт содержит относительно незначительный процент примесей.

Принцип удешевления технологического процесса является основным принципом всякого производства. Им объясняется та сложная и непрерывная эволюция, которую пережили и переживают почти все технологические процессы.

Прогресс химической промышленности выражается прежде всего в улучшении и усовершенствовании существующих способов фабрикации различных продуктов в направлении указанных требований и в применении новых продуктов для техники и жизни.

При изложении настоящего курса технологии нами принята классификация производств, основанная не на «способах производства», ибо один и тот же химический продукт подчас добывается с применением нескольких разнообразных приемов последовательно или одновременно или же добывается различными методами. Напр. хлор добывается каталитическим способом Дикона, электролизом или же разложением HCl в присутствии перекиси марганца (способ Велдона). Азотная кислота может быть получена электротермическим путем, методом обменного разложения или же окислением аммиака.

Классификация химических производств минеральной технологии основана на том делении, какое фактически имеет место в промышленности, а именно:

1) Основная химическая промышленность (производство минеральных кислот, щелочей и солей).

2) Производство минеральных красок.

3) Производство искусственных удобрений.

4) Производство стекла.

5) Производство керамических изделий.

6) Производство цемента и вяжущих строительных материалов.

7) Получение металлов из руд (металлургия).

В первые три группы включены чисто химические производства. Группы 4-я, 5-я и 6-я представляют собою производства, где наряду с хи-

мическими процессами имеют место процессы чисто механические; так напр. обработка стекла, приготовление фарфора и фаянсовых изделий и пр. Эти три группы относятся к силикатной промышленности; разделение их целесообразно, ибо все эти группы представляют крупные самостоятельные отрасли химической промышленности.

К группе „основная химическая промышленность“ можно было бы отнести и 3-ю группу „искусственные удобрения“, ибо эта отрасль химической промышленности также может быть отнесена к разряду массовой или тяжелой химической индустрии. Но в виду того, что искусственные удобрения, по своему составу представляющие те же минеральные соли, находят самостоятельное применение в сельском хозяйстве, эту группу выделяют так же, как и группу минеральных красок.

Есть
мысленно
ческих ве
прямого и
из существ
относящи

В ря
ности и з
кислота
стоятель
тому наз
и соды.
ных, та
из сульф

В н
получен
непосре
кислоты

К
ства ми
носят м
индус

Се
почти в
готовле
количес
кислых
обработ
брикаци
для фаб
которые
шленно

По
массов

ОСНОВНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ.

Есть вещества, которые применяются во многих отраслях промышленности при обработке разнообразных минеральных и органических веществ. Эта группа так называемых основных веществ, без прямого или косвенного применения которых немислим почти ни один из существующих химических процессов, вырабатывается заводами, относящимися к основной химической промышленности.

В ряду этих разнообразных химических продуктов по своей важности и значению выделяются два могучих основных реагента: серная кислота и сода. В настоящее время эти два реагента готовятся самостоятельно, независимо один от другого. Но около полустолетия тому назад была тесная связь между производством серной кислоты и соды. Обычно содовые заводы строились при заводах сернокислотных, так как сода готовилась исключительно по способу Леблана из сульфата, а для получения последнего требовалась серная кислота.

В настоящее время с введением в практику аммиачного процесса получения соды, которая при эксплуатации этого способа готовится непосредственно из поваренной соли (NaCl) без применения серной кислоты, указанная зависимость и связь нарушены.

К „основной химической промышленности“ относятся производства минеральных кислот, щелочей и солей. Все эти производства носят массовый характер и относятся к тяжелой химической индустрии.

Серная кислота и сода потребляются в громадных количествах почти всеми видами промышленности. Серная кислота идет для приготовления соляной кислоты и азотной (из селитры). В громадных количествах она применяется для производства суперфосфатов, сернокислых солей, употребляется в текстильной промышленности, для обработки нефти, для производства взрывчатых веществ, для фабрикации патоки и пр. Сода в громадных количествах расходуется для фабрикации едкого натрия, в стекольном деле, для фабрикации некоторых натриевых солей, в текстильной и писчебумажной промышленности и пр.

Потребление других минеральных кислот и щелочей также носит массовый характер. В громадных количествах расходуется углекис-

лота, кремнекислота, соляная и азотная кислоты, едкий натрий, аммиак и поташ.

Ассортимент минеральных кислот и щелочей, применяемых в промышленности в массовых количествах, относительно невелик. В отношении минеральных солей мы имеем иную картину: ассортимент минеральных солей, применяемых в больших количествах в промышленности, — значителен.

Минеральные соли, а именно: соли меди, цинка, железа, хрома и др. тяжелых металлов, так же как соли легких металлов, напр.: калия, натрия, аммония, кальция, магния и пр., расходуются в колоссальных количествах. Металлоиды и их соединения также относятся к производствам „основной химической промышленности“.

Некоторые минеральные соли (напр. суперфосфат, кальциевая селитра, сульфат-аммоний и пр.) являются искусственными удобрениями. Колоссальная группа окрашенных минеральных солей (свинцовые, цинковые и др. белила, кроны, сурик и пр.) применяются как малярные краски или краски для живописи.

Несмотря на крупную роль основной химической промышленности в хозяйственной жизни всех стран, по количеству и ценности выпускаемых продуктов основная химическая промышленность занимает далеко не первое место. Тем не менее развитие и состояние основной химической промышленности имеет теснейшую связь с культурой человечества, и в странах с развитой основной химической промышленностью культура достигает своего апогея.

Минеральные кислоты и их роль в химической промышленности.

К минеральным кислотам, применяемым в громадных количествах для целей промышленности, относятся кислоты: серная, азотная и соляная, а также угольная кислота и кремнекислота. Фабрикация первых трех кислот требует определенных технических методов, более или менее сложных. Что же касается углекислоты, которая расходуется в количествах, далеко превышающих общее потребление вместе взятых серной, азотной и соляной кислот, то изготовление ее путем обжига известняков или реже мела очень несложно. Кремнекислота заимствуется обычно из природных залежей (кварцевый песок, кремень и пр.) и следовательно является сырьем, добываемым в готовом состоянии из природных месторождений.

Первые три кислоты являются предметом торговли, в то время как углекислота, вследствие, во-первых, неудобства ее транспорта и, во-вторых, вследствие простоты получения ее, изготавливается на заводах, являющихся потребителями ее. По отношению к общей выработке углекислоты незначительное ее количество поступает на рынок

в сжиженном состоянии. Газообразная углекислота в громадных количествах расходуется для получения соды по способу Сольве, в свекло-сахарной промышленности для очистки свекловичного сока, для фабрика-ции сернокислого глинозема щелочным способом и пр.

Кремнекислота расходуется для стекловаренной промышленности, в производстве керамических изделий, в производстве цементов и пр. Основная химическая промышленность потребляет относительно не-значительное количество SiO_2 — для фабрикации силикатов калия и натрия.

Что касается других минеральных кислот, то потребление их в промышленности относительно незначительно. К этим кислотам можно отнести: фосфорную, мышьяковую, мышьяковистую, хромовую, серни-стую и др. кислоты. Однако соли этих кислот применяются в про-мышленности в больших количествах.

Природа достаточно богата сырьем, необходимым для изготовле-ния важнейших кислот — угольной, серной, азотной и соляной.

Для производства угольной кислоты природа располагает неисто-щимыми запасами сырья (известняк, мел), но кроме того углекислота получается в колоссальных количествах при сжигании разнообразных видов топлива. Продукты горения топлива, содержащие до 12% CO_2 , иногда находят применение в промышленности как источники угле-кислоты.

В химической технике в последние годы были сделаны громадные достижения, и сырье, в котором ранее чувствовался недостаток, в на-стоящее время заменено другим, более доступным. Как на пример мы можем указать на сырье для фабрикации азотной кислоты — селитру, месторождения которой, представляющие практический интерес, нахо-дятся только в Америке, и в ближайшие 30—50 лет ожидается исто-щение природных запасов селитры. В настоящее время для fabri-кации азотной кислоты в качестве сырья применяют атмосферный воздух или аммиак, и катастрофа, которая могла бы иметь место вслед-ствие истощения запасов селитры, столь необходимой не только для техники, но и для земледелия, предотвращена нахождением новых методов работы из нового вида сырья.

Для производства серной кислоты с большим успехом применяют отбросные газы металлургических процессов. Для фабрикации соляной кислоты стали применять побочный продукт электролиза хлористых щелочей (NaCl и KCl) — газообразный хлор, проблема утилизации кото-рого частично решена именно в смысле получения синтетической соляной кислоты. Необходимый для синтеза хлористого водорода — водород также является побочным продуктом электролиза хлористых щелочей.

Производства описываемых нами важнейших минеральных кислот основаны на реакциях, протекающих в газообразной среде. Производ-

ства углекислоты, серной кислоты камерным и контактными способами, азотной кислоты из воздуха, селитры и аммиака, получение аммиака синтезом из элементов, получение соляной кислоты — представляют собою производства, в которых полученные тем или иным путем газы подвергаются различного рода операциям, как-то: очистке, охлаждению, промывке, сушке, нагреванию, сжатию, абсорбции и пр. В итоге этих процессов получают технический продукт в форме газа (CO_2 , SO_2), жидкости (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) или твердого тела (компримированные SO_2 , CO_2 , N_2O_4).

По масштабу потребления кислот первое место принадлежит углекислоте, затем, в порядке уменьшения, серной, азотной и соляной кислотам. В этой последовательности мы и будем излагать производства указанных кислот.

Из м
ности, по
лоте. В г
промышл
многих п
Гро
промыш
ложения
собу С
расходу
лочному
способу
газирова
Уг
ибо тра
обраща
не боле
Сь
в виде
углекис
путно
примен
в прои
аммиак
норве
карби
масш
проми
на ди
карби
каль
для
выде

ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕКИСЛОТЫ.

Из минеральных кислот, применяемых в химической промышленности, по масштабу производства первое место принадлежит углекислоте. В то время как серная кислота применяется во многих отраслях промышленности, углекислота находит применение относительно в немногих производствах.

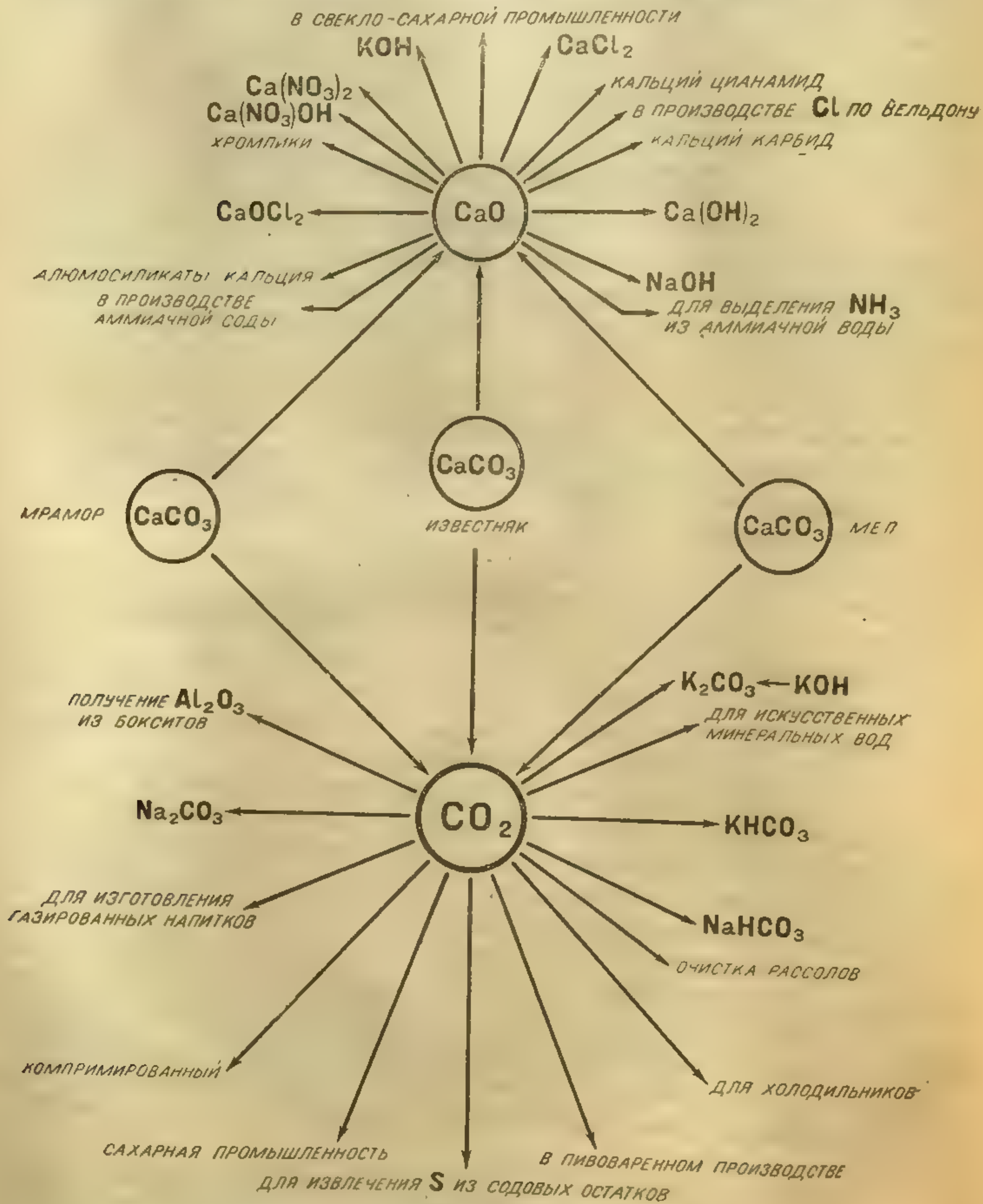
Громадное количество углекислоты расходуется свеклосахарной промышленностью для очистки свекловичного сока при процессе разложения сахарата кальция. Производство соды по аммиачному способу Сольве также требует громадного количества CO_2 . Далее CO_2 расходуется в производстве сернокислого глинозема $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ по щелочному способу Ле-Шаталье-Левига, для получения Al_2O_3 по способу Пенякова, в пивоваренном производстве, для изготовления газированных напитков, искусственных минеральных вод и пр.

Углекислота обычно изготавливается на заводах, потребляющих ее, ибо транспорт CO_2 неудобен, а производство ее просто. Углекислота обращается в торговле относительно в незначительных количествах, не более 0,5% от общего потребления CO_2 .

Сырьем для получения углекислоты служит углекислый кальций в виде известняка, мела или мрамора. Наиболее часто для фабрикации углекислоты применяется известняк. При получении углекислоты попутно получается окись кальция (CaO), которая находит широкое применение в химической промышленности. Именно CaO применяется в процессе получения соды по способу Сольве (для регенерации аммиака), для выделения аммиака из аммиачной воды, для фабрикации норвежской селитры, в производстве хромпиков, хлорной извести, карбида кальция, в сахарной промышленности и пр. В колоссальных масштабах окись кальция применяется в керамической и цементной промышленности. Для каких целей применяется CO_2 и CaO — показано на диаграмме (фиг. 1).

Относительно большие количества углекислоты применяются для карбонизации соляных растворов в целях выделения из них солей кальция и магния. Такие очищенные соляные растворы необходимы для процесса электролиза (получения едкого натрия и хлора) и для выделения из соляных растворов чистой пищевой соли в вакуум-ап-

паратах. Для целей карбонизации применяют CO_2 , не только полученный обжиганием углекислого кальция, но и берут дымовые газы (продукты горения какого-либо топлива), которые содержат до 12% CO_2 .



Фиг. 1.

Для получения компримированной (сжиженной) углекислоты применяют кокс, сжиганием которого получают относительно чистый углекислый газ.

Для „газирования“ напитков (искусственных минеральных вод) применяют жидкую углекислоту или же разлагают известняк (мел или мрамор) какой-либо кислотой.

Углекислый кальций.

Углекислый кальций в виде известняка, мела или мрамора относится к минералам, довольно распространенным в природе. Месторождения этих минералов находятся во всех странах. В СССР известняк встречается повсеместно в многообразных видоизменениях как по структуре, так и по химическому составу и механическим примесям. Встречается химически чистый известняк, т. е. чистый CaCO_3 . Последний содержит 56% CaO и 44% CO_2 .

Месторождения известняка необычайно распространены и напр. в СССР отсутствуют только в Тобольском округе (Уральской области)

Качество известняков имела довольно различное, что видно из следующих аналитических данных (в процентах):

Состав	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CaCO_3	99,01	86,80	84,84	92,51	98,36—99	92,09	96,07	95,02
MgCO_3	0,63	1,13	0,38	1,31	0,63—1,18	0,84	0,34	0,02
CaSO_4	следы	1,47	0,58	0,36	0,2	0,11	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,08	1,62	1,35	0,41	0,11	0,44	0,67	0,92
Нераствор. в HCl	0,28	9,52	12,65	4,81	0,15—0,5	1,92	2,75	2,77
Влаги	—	—	—	0,47	—	4,60	0,49	1,03
Сумма (в процентах) .	100	100,54	99,80	99,87	—	100	100,32	99,76

I — Волжский известняк, II — известняк с карьера при ст. Вильва, в Пермском округе, III — мел из карьера в Лисичанском р., Артемовск. окр. УССР, IV — то же, что и III, V — известняк с Жигулей (село Ширяево), VI — известняк с карьера Елабужского кантона, Татарской АССР, VII — мел с карьера Орловского окр., Черневского р., VIII — известняк Криворожский (ст. Догинцово).

В вышеприведенной таблице даны лишь главнейшие составные части известняков. В действительности в известняках содержатся еще и другие примеси. По Стоксу, проанализировавшему 345 образцов известняка, среднее содержание в них CaO составляло 42,61%, CO_2 — 41,58%, MgO — 7,96%, SiO_2 — 5,19, Al_2O_3 — 0,81%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ — 0,54%. Кроме того в известняках были обнаружены следующие соединения и элементы: TiO_2 , MnO , K_2O , Na_2O , Zi_2O , P_2O_5 , SO_3 , SnCl .

Известняк без всякой предварительной обработки в громадных количествах применяют в цементном и стекольном производствах, в качестве флюса при выплавке чугуна в доменных печах, для получения сульфитной целлюлозы и пр.

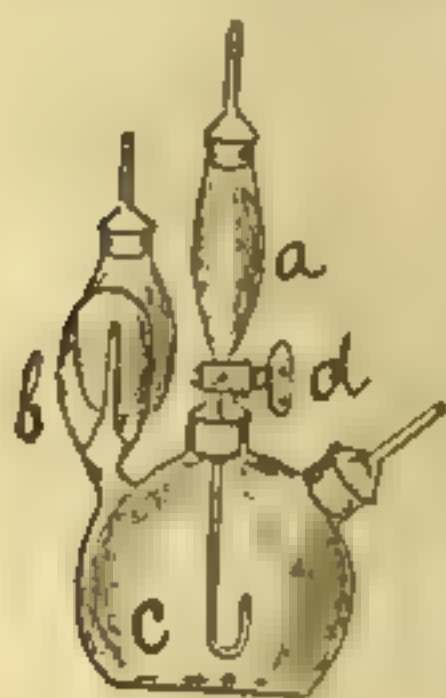
Анализ известняка. Вследствие утилизации получаемого твердого продукта обжига — окиси кальция, при анализе известняков определяют не только содержание в них CO_2 , но и CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, нерастворимый в соляной кислоте остаток и влагу. В редких случаях определяют и другие составные части (SiO_2 , Cl , щелочи и пр.).

Влажность определяется высушиванием образца (3—5 г) при $110\text{--}120^\circ \text{C}$ до постоянного веса.

CO_2 определяют с помощью аппаратов Бунзена, Мора, Гейслера или подобных им по потере в весе известняка после разложения его соляной кислотой. Реакция выделения CO_2 совершается по уравнению:



Аппарат Гейслера (Geissler) изображен на фиг. 2. В воронку *b* наливают крепкую серную кислоту, а в *a* — при закрытом кране *d* — несколько куб. см соляной кислоты. В колбочку *c* через боковое отверстие вводят навеску измельченного известняка (1—2 г) и весь прибор взвешивают. Затем кран *d* открывают, вследствие чего соляная кислота переходит в колбу *c*. После этого кран *d* запирают, стремясь при этом, чтобы выделяющаяся углекислота не проходила через воронку *a*, а шла вся через *b*. Этим устраняется потеря в весе вследствие увлечения паров воды, ибо CO_2 промывается крепкой серной кислотой, которая поглощает влагу из газа. После слабого нагревания колбы, с целью выделения всей углекислоты, прибору дают охладиться, продувают через него воздух для удаления оставшейся углекислоты и взвешивают. По потере в весе определяют абсолютное количество CO_2 , а зная навеску, определяют содержание CO_2 в известняке в процентах.



Фиг. 2.

Углекислоту можно определить также и титрометрическим путем.

Известняк разлагают избытком соляной кислоты сперва на холоду, затем при нагревании, и избыток соляной кислоты (т. е. ту ее часть, которая не реагировала с известняком: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) определяют обратным титрованием нормальным раствором едкого натрия.

Углекислота может быть определена третьим методом — газволюметрическим (по способу Лунге и Маршлевского). Этот метод обладает большой точностью и скоростью.

С помощью так называемого калциметра Шейблера-Фрюлинга (Scheibler-Frühling) углекислоту определяют путем разложения известняка соляной кислотой и объем углекислоты измеряют в измерительной трубке, приводя объем газа к нормальной температуре и давлению.

Содержание в известняке углекислоты варьирует от 37 до 43,8%.

Нерастворимый остаток. Навеску около 1 г мелко истертого в порошок известняка смачивают в фарфоровой чашке несколькими куб. см воды и постепенно прибавляют разведенную соляную кислоту до прекращения выделения CO_2 (во время этой операции чашку закрывают часовым стеклышком с целью уловить брызги).

Затем содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха, после чего нагревают остаток на асбестовой сетке. По прибавлении крепкой соляной кислоты в количестве, необходимом для растворения всего растворимого, через полчаса прибавляют горячей воды, фильтруют, промывают, и нерастворимый остаток по прокаливанию взвешивают.

Окиси железа и алюминия. К теплomu фильтрату по окислении его бромной водой прибавляют небольшой избыток аммиака, кипятят и отфильтровывают образовавшийся остаток. По высушивании и прокаливании осадка, состоящего

из $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, его взвешивают. Обычно самостоятельно алюминий и железо не определяют.

Окись кальция. Фильтрат, полученный после выделения железа и алюминия, нагревают до кипения и прибавляют щавелево-аммонийной соли до полного осаждения кальция. После отстаивания осадка прибавляют еще избыток щавелево-кислого аммония для перевода всего магния в растворимую двойную щавелево-кислую соль. После прибавления горячей водой, примерно в три раза, оставляют в умеренно-теплом месте на 12 часов. Осадок декантируют, промывают горячей водой, высушивают, прокаливают сперва слабо, затем на сильном пламени до белого каления в продолжение четверти часа и взвешивают полученный CaO .

Окись кальция обычно перечисляют на CaCO_3 .

Окись магния. Полученный после осаждения щавелево-кальциевой соли фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой и упаривают на водяной бане до одной трети его первоначального объема. Охладив жидкость, прибавляют избыток аммиака, а затем прибавляют по каплям при перемешивании раствор фосфорно-аммонийно-натриевой соли ($\text{NH}_4\text{NaNHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Образовавшийся кристаллический осадок фосфорно-аммонийно-магниевой соли по прошествии 12 часов отфильтровывают, промывают его 3—4-процентным раствором аммиака до тех пор, пока подкисленный азотной кислотой фильтрат не будет содержать хлора (реакция азотнокислым серебром). Высушенный осадок отделяют от фильтра в фарфоровый тигель, фильтр сжигают отдельно на платиновой проволоке и золу его помещают в тигель с осадком. Затем тигель прокаливают сперва осторожно, а затем энергично на сильном пламени. Полученный $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ должен быть чисто белого цвета. 1 часть $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ соответствует 0,21883 MgO .

Сернокислый кальций. CaSO_4 определяют в фильтрате, оставшемся после разложения известняка соляной кислотой, осаждением обычным путем хлористым барием. Полученный BaSO_4 перечисляют на CaSO_4 .

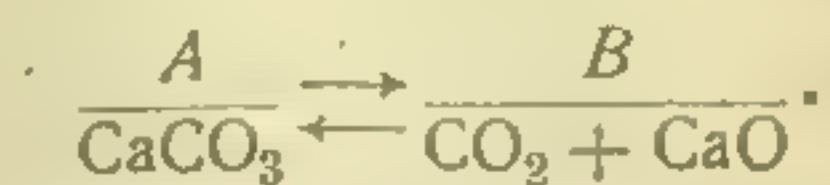
Получение углекислоты и окиси кальция.

Углекислый газ и CaO получают обжиганием известняков, реже мела, в шахтных печах: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Эта реакция—эндотермическая. Более или менее полная диссоциация CaCO_3 наступает при температуре 1000—1200° С. При температурах в 1600—1650° С известь начинает плавиться.

CaCO_3 начинает диссоциировать при температуре в 550° С лишь при давлении ниже атмосферного, при температурах ниже 550° С упругость паров CO_2 незначительна, и процесс диссоциации протекает крайне медленно.

Написанная выше реакция разложения CaCO_3 есть реакция обратимая, а потому эту реакцию правильно писать так: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. Если разложение CaCO_3 производить в замкнутом пространстве, то оно не дойдет до конца, ибо CO_2 не может удалиться из сферы реакции. При разложении CaCO_3 в замкнутом пространстве наступит момент, когда давление выделившейся углекислоты уравновесит стремление связанной CO_2 разорвать связь с CaO или, как говорят, когда давление будет соответствовать наибольшему диссоциационному давлению, отвечающему данной температуре. В указанный

момент наступит состояние подвижного химического равновесия в гетерогенной среде:



Для нарушения химического равновесия, во-первых, изменяют температуру. При повышении температуры мы одновременно увеличиваем скорость реакции системы *A*. Равновесие будет нарушено и лишь снова установится только тогда, когда диссоциационное давление углекислоты будет соответствовать новой, более высокой температуре. Разумеется, при понижении температуры наступит явление обратное.

Во-вторых, нарушить химическое равновесие возможно путем изменения давления. При удалении части образовавшейся углекислоты давление в аппарате уменьшается, и следовательно равновесие нарушается. Оно установится лишь тогда, когда давление выделившейся углекислоты вследствие разложения новых количеств CaCO_3 достигнет прежней величины, соответствующей данной температуре. Разумеется, что при увеличении давления произойдет обратное явление, т. е. CaO , образовавшаяся из CaCO_3 , медленно начнет поглощать CO_2 .

Мы можем представить, что реакция совершается исключительно в газообразном состоянии, т. е. между парами CaCO_3 , CaO и CO_2 , ибо CaCO_3 и CaO подобно всем твердым телам образуют пары, обладающие определенной упругостью при постоянной температуре. Эти пары, находясь в равновесии с твердыми телами, сохраняют постоянную величину упругости, пока имеется твердое вещество.

Тогда, приняв упругость паров для CaCO_3 равной P_1 , для CaO равной P_2 и давление CO_2 в состоянии равновесия — p , будем иметь следующее уравнение:

$$K_1 = \frac{P_2 \cdot p}{P_1}$$

При наличии соответствующих твердых тел величины P_1 и P_2 будут постоянными, и следовательно отношение $\frac{P_2}{P_1}$ также будет постоянным. Обозначим это отношение через K_2 . Если это значение K_2 поставить в вышеприведенное уравнение, то получим:

$$\frac{K_1}{K_2} = p = K,$$

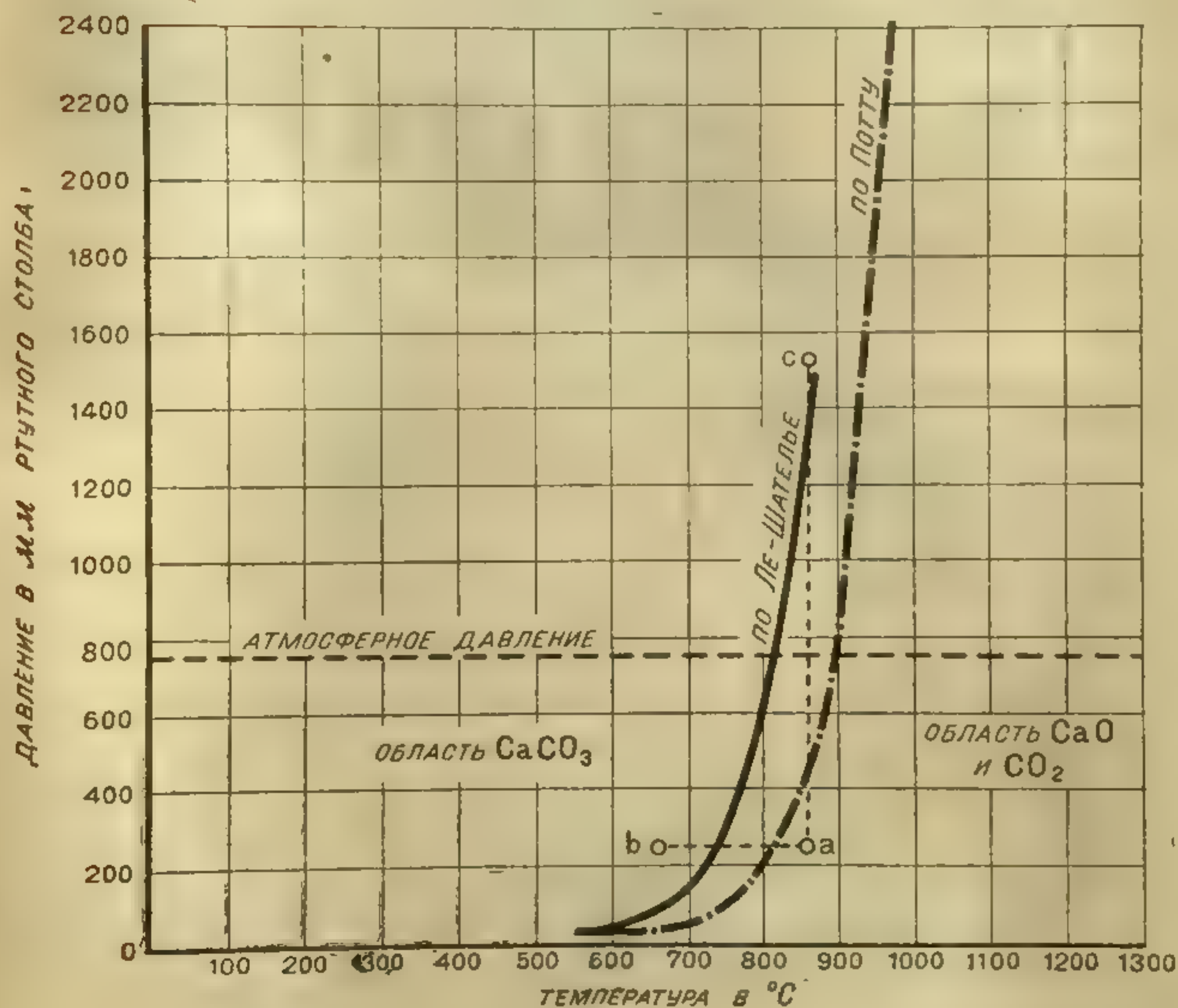
или константа равновесия будет зависеть только от давления CO_2 .

Все эти выводы безусловно ценны для практики: более или менее полный обжиг известняков может происходить лишь при полном удалении CO_2 из сферы реакции, что сопряжено с уменьшением давления CO_2 . Следовательно известкообжигательные печи должны раз-

вивать надлежащую тягу, что способствует увлечению образующейся углекислоты из сферы реакции.

Зависимость между диссоциацией и температурой, составленная на основании исследований Ле-Шателье (Le-Chatelier), дана в следующей таблице:

Температура.	Давление.
547° С	27 мм
610 "	46 "
625 "	56 "
740 "	255 "
745 "	289 "
810 "	578 "
812 "	753 "
865 "	1 333 "



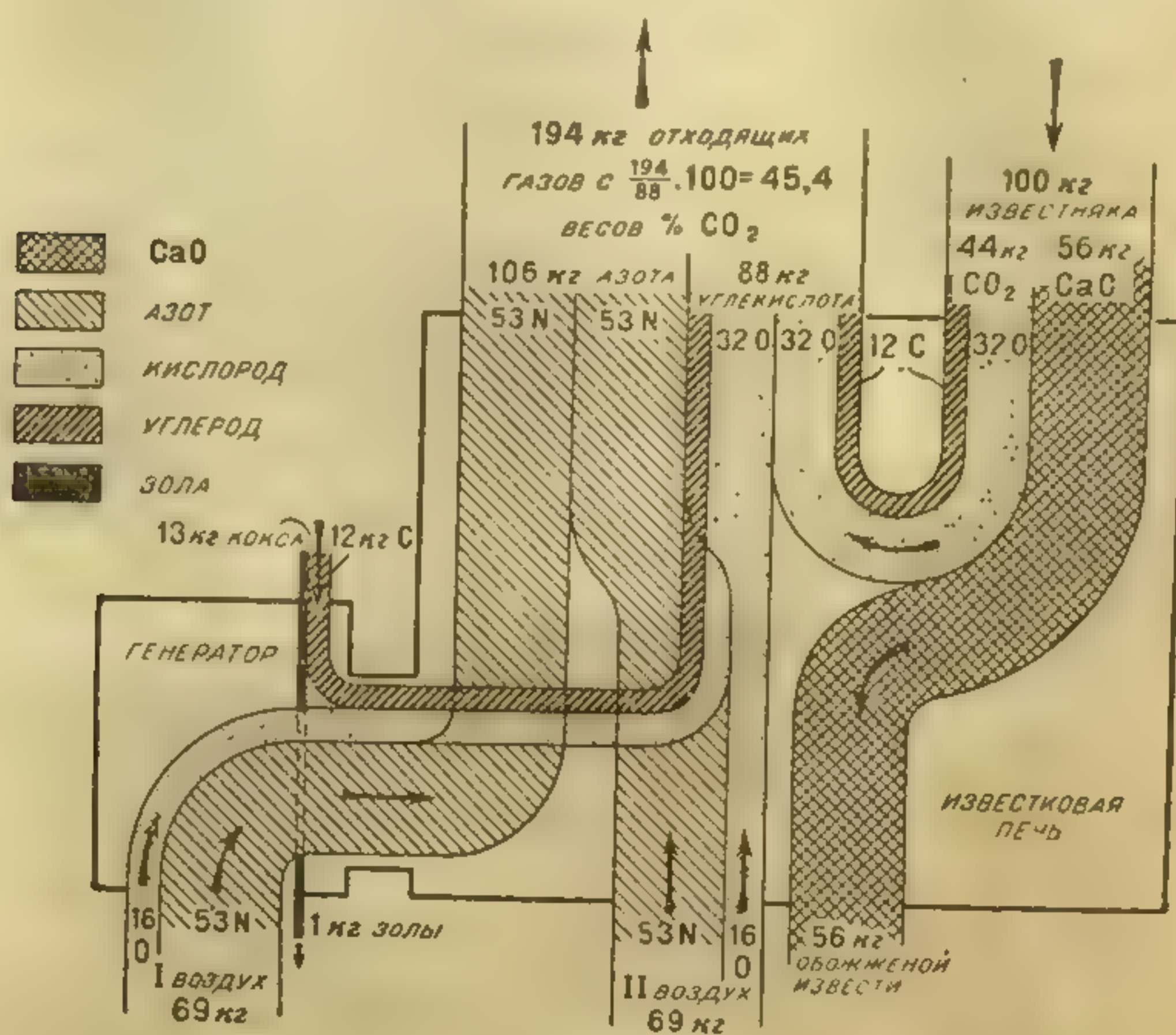
Фиг. 3.

На диаграмме (фиг. 3) дана зависимость между температурой и диссоциацией по Ле-Шателье и Потту (Pott).

Из этой таблицы и диаграммы вытекает, что диссоциационное давление углекислоты и CaCO_3 достигает атмосферного давления лишь при температуре 812° С. Выделение углекислоты, хотя и начи-

нается при 550°C , но при давлении ниже атмосферного (см. диаграмму). Кроме того скорость разложения CaCO_3 увеличивается по мере увеличения температуры. На практике обычно поддерживают температуру от 1000 до 1200°C , ибо экономическая сторона процесса не позволяет применять более высокие температуры.

На фиг. 4 изображена идеальная диаграмма процесса, протекающего в известко-обжигательной печи с выносной (отдельной) топкой. На 100 кг известняка, содержа-



Фиг. 4.

щего 44 кг CO_2 и 56 кг CaO , расходуется 13 кг кокса, содержащего 12 кг углерода. На фиг. 4 мы имеем слева картину сгорания кокса в газогенераторе. Для получения генераторного газа из 12 кг углерода требуется 69 кг воздуха I (т. е. 16 кг кислорода и 53 кг азота). 12 кг углерода и 16 кг кислорода дадут 28 кг окиси углерода, которая сгорает в известковой печи до CO_2 за счет воздуха II, вводимого в известковую печь (см. среднюю часть диаграммы).

При получении 56 кг CaO мы получаем 194 кг отходящих из печи газов, содержащих:

- 53 кг азота, введенного в генератор вместе с кислородом (воздух I);
- 53 " " " печь " " (" II);
- 44 " CO_2 , полученного при диссоциации CaCO_3 в печи;
- 44 " CO_2 " от сгорания в известковой печи генераторного газа.

Таким образом мы имеем 194 кг отходящих из печи газов, содержащих 106 кг азота и 88 кг CO_2 , или содержание CO_2 в газах будет составлять $45,4$ весовых или $34,4$ объемных процента.

При обжиге известняка в шахтных печах без применения выносных топок, т. е. при сгорании топлива (кокса) в самой печи, расход кокса вследствие лучшей утилизации тепла составляет всего лишь около 10% от веса загружаемого в печь известняка. В этом случае и процент CO_2 значительно повысится. Из 100 кг известняка можно получить 24,04 куб. м CO_2 (при 20° и 760 мм давления). Эту цифру дает следующий расчет: 100 кг известняка содержат 44 кг CO_2 . 44 кг углекислого газа имеют объем: $44 : 1,83 = 24,04$ куб. м (1 куб. м CO_2 при $t^\circ = 20^\circ \text{C}$ и при 760 мм давления весит 1,83 кг).

Для сжигания одного кг кокса (100% C) необходимо 12,5 кг воздуха, состоящего из 2,667 кг O_2 и 8,833 кг азота. 1 кг C + 2,667 CO_2 дадут 3,667 кг CO_2 . Это количество CO_2 будет иметь объем: $3,667 : 1,83 = 2,00$ куб. м.

Упомянутые 8,833 кг азота будут иметь объем: $8,833 : 1,17 = 7,55$ куб. м.

От сжигания 1 кг кокса (100% углерода) получится газов:

$$2,00 + 7,55 = 9,55 \text{ куб. м.}$$

При идеальном процессе в шахтных печах расход 100-процентного (считая на углерод) топлива составляет 7,83 кг на 100 кг известняка. Эти 7,83 кг дадут:

$$7,83 \cdot 9,55 = 74,8 \text{ куб. м продуктов горения.}$$

Кроме того из 100 кг известняка при его диссоциации получится 24,04 куб. м CO_2 . Или, всего газа получится:

$$74,8 + 24,04 = 98,84 \text{ куб. м (при } 20^\circ \text{ и } 770 \text{ мм давления).}$$

Мы имеем в газах следующие количества CO_2 :

от диссоциации известняка	24,04 куб. м
от горения углерода топлива $7,83 \cdot 2$	15,66 " "
Всего	39,70 куб. м.

По отношению ко всему количеству газов известкообжигательной печи это составит: $\frac{39,7 \cdot 100}{98,84} = 40,2$ объемных процентов CO_2 .

На практике удастся получить газы, содержащие до 40% CO_2 (см. ниже).

Чем больше мы будем расходовать топлива для обжига известняка, тем меньше CO_2 будет содержаться в газах, так как для сжигания большого количества топлива мы должны вводить большие количества воздуха, а с ними и азот, который сильно разбавляет получаемые в известкообжигательной печи газы. Напр. при расходе 16,7% кокса, содержащего 90% углерода, можно получить газы, содержащие лишь 32,3 объемных процента CO_2 . Наоборот при минимальном расходе топлива, например при 8,9% от веса известняка, полученный газ будет содержать 40,0 объемных процентов CO_2 .

В нижеприведенной таблице (стр. 32) дан состав газов известковой печи в зависимости от количества расходуемого на обжиг топлива (от 7 до 15 % от веса известняка).

На обжиг	углерода, кг .	7	8	9	10	11	12	13	14	15
100 кг извест- няка	кокса с 90% С	7,8	8,9	10,0	11,5	12,2	13,4	14,4	15,6	16,7
CO ₂ от диссоциации CaCO ₃ , куб. м		24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
CO ₂ от горения топлива		14,0	16,0	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0	28,0	30,0
Общее количество CO ₂		38,0	40,0	42,0	44,0	46,0	48,0	50,0	52,0	54,0
Объем всех печных газов		90,0	100,4	110,0	119,1	129,1	138,6	148,2	157,7	167,3
Содержание CO ₂ в газах в объ- емных процентах		41,8	40,0	38,2	36,8	35,6	34,7	33,7	32,9	32,3

Устройство известкообжигательных печей.

Для получения CO₂ и CaO из известняков или мела применяют печи, работающие на:

- топливе, дающем длинное пламя (дрова, торф),
- " " " " без золы (нефть),
- " с коротким пламенем (кокс, антрацит и каменный уголь) и
- генераторном газе.

Наряду с углекислотой, получаемой при диссоциации CaCO₃, некоторое количество CO₂ получается от горения топлива.

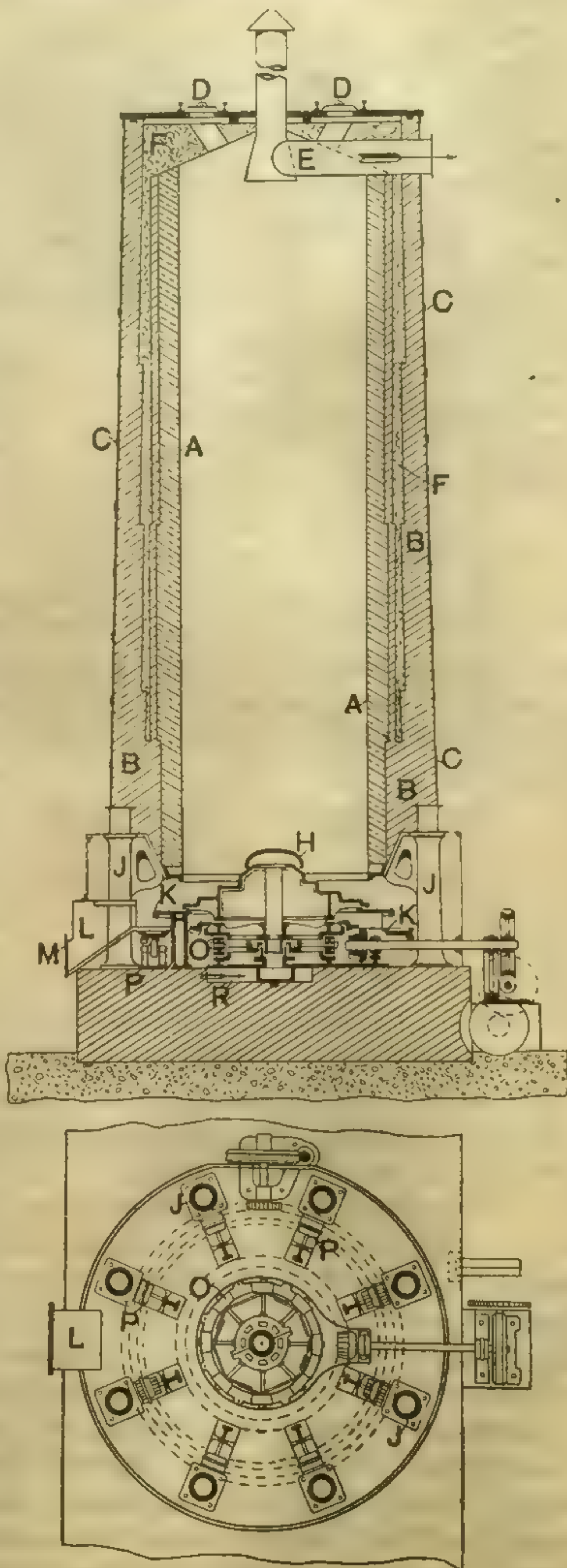
При желании получить концентрированный углекислый газ, содержащий от 32 до 40 объемных процентов CO₂, при отсутствии в нем загрязняющих веществ, приходится пользоваться топливом, не дающим смолистых веществ. Поэтому известкообжигательные печи, эксплуатируемые с целью получения чистого и богатого углекислотой газа, обычно работают на нефти, коксе или генераторном газе.

При желании иметь чистую известь, не загрязненную золой топлива (например для получения из нее хлорной извести), применяют печи с выносными топками, в которых топливо не смешивается с обжигаемым известняком, или же применяют генераторный газ.

Большинство известкообжигательных печей принадлежит к печам непрерывного действия. На фиг. 5 изображена известкообжигательная печь, применяемая на аммиачно-содовых заводах; оба продукта обжига, как CO₂, так и CaO, необходимы для осуществления указанного процесса. Внутреннее пространство печи представляет собою цилиндр с огнеупорной футеровкой А. Снаружи печь снабжена

оболочкой *В* из обыкновенного красного кирпича, стянутой железными обручами *С*. Для загрузки известняка и топлива служат четыре отверстия *Д*, находящиеся на крышке печи. Для выхода газа в верхней части печь снабжена трубой *Е*. Между огнеупорной футеровкой и красным кирпичом имеются пустоты *Г*, засыпанные плохо проводящим тепло материалом с целью свести лучеиспускание печи до минимума и позволяющие расширяться футеровке печи при высоких температурах обжига.

Цилиндрическая часть печи покоится на восьми колоннах *Л*. Описываемая печь отличается от других печей подобного рода устройством в нижней части вращающегося пода *Н* или так называемой „улиты“. Эта улитка вращается очень медленно и примерно делает около 8—10 оборотов в сутки. Благодаря вращению улиты происходит более или менее равномерная осадка загруженных известняка и кокса. Эвакуация твердого продукта обжига, CaO , совершается периодически, для чего устроен вращающийся кольцеобразный стол *К*, который приводится во вращательное движение лишь при выгрузке CaO . С улиты известь по-



Фиг. 5.

ступает на вращающийся стол K , откуда сваливается в карман L , снабженный задвижкой M .

При поднятии задвижки M CaO сваливается в подставленную вагонетку. Следовательно в этих печах выгрузка обожженной извести совершается механически, без рабочей силы.

Улита покоится на роликах O , а вращающийся стол K на роликах P .

Печь загружается известняком в кусках величиною приблизительно в 10 куб. см, смешанным с коксом. С этой целью в вагонетку насыпают около 150 кг известняка, затем 15 кг кокса, снова 150 кг известняка и 15 кг кокса и т. д. Когда вагонетка таким образом будет наполнена, то ее выгружают в одно из загрузочных отверстий D известкообжигательной печи.

Необходимый для процесса горения кокса воздух нагнетают посредством вентилятора в трубу R .

Температура исходящих газов варьирует от 90 до 140°С, а температура выгружаемой извести — 30 — 40°С. Расход кокса в описанной печи значительно ниже расхода его в других шахтных печах, а именно не превышает 8—10% от веса загруженного известняка, в то время как в других известкообжигательных печах этот расход варьирует от 15 до 20%.

Получаемый в описанной печи газ имеет следующий состав:

CO_2	от 38 до 40	объемных процентов;	
CO	„ 0,1 „ 0,4	„	„
O_2	„ 0,4 „ 1,4	„	„
			остальное — азот.

В описанной печи при внутреннем ее диаметре в 3,5 м и общей высоте в 17,5 м в течение суток можно обжечь около 100—120 т известняка. Значительная высота печи способствует получению богатого углекислотой газа; печи меньшей высоты дают газы, содержащие, как максимум, 32—35% CO_2 .

Самая высокая температура имеет место в середине печи. В верхней части шахтной известкообжигательной печи происходит предварительное нагревание загруженного известняка (фиг. 6) горячими, содержащими CO_2 газами. Последние охлаждаются до $t^\circ = 100—120^\circ$. На расстоянии примерно $\frac{4}{5}$ от основания печи происходит воспламенение кокса ($t^\circ = 600—700^\circ$). При $t^\circ = 850^\circ$ начинается диссоциация углекислого кальция. Энергичная диссоциация имеет место в средней части печи. Вообще же диссоциация имеет место в зоне температур от 850° (наверху) до 900° (в нижней части печи, см. фиг. 6). Между этими крайними предельными минимальными для диссоциации известняка температурами имеется зона с максимальной $t^\circ = 1000—1200^\circ$.

В нижней части печи при температурах ниже 850° происходит охлаждение обожженной извести за счет воздуха, подаваемого в нижнюю часть печи для процесса горения топлива. Этот воздух нагревается и горячим поступает в зону энергичной диссоциации, где и развивается наиболее высокая температура вследствие горения кокса.

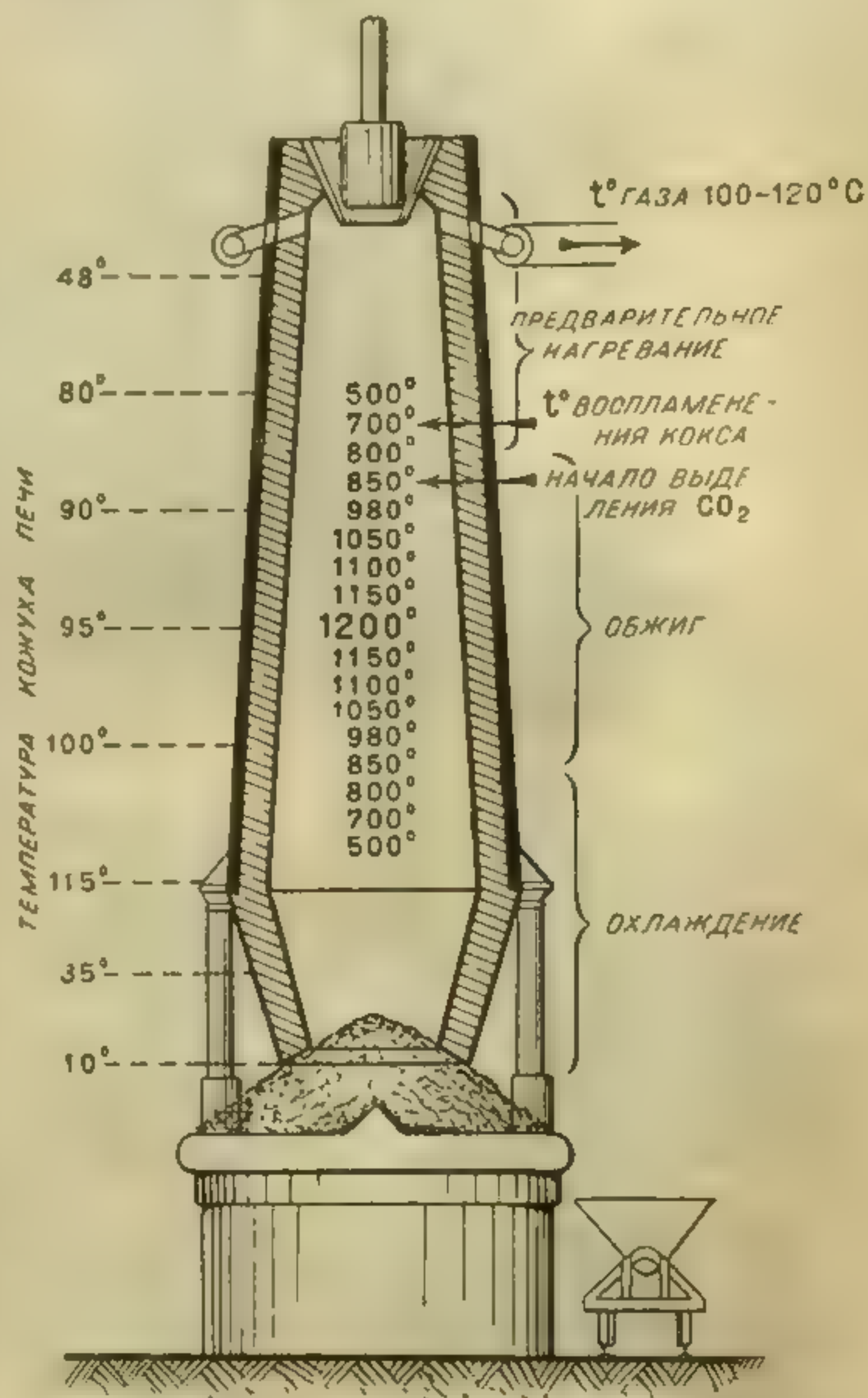
Холодный воздух, введенный в нижнюю часть печи, охлаждает обожженную известь до $t^{\circ} = 30 - 40^{\circ} \text{C}$. На фиг. 6 с левой стороны показаны наружные температуры кожуха печи. Естественно, что эти температуры можно понизить, улучшив изоляцию кожуха, что конечно будет играть благоприятную роль в смысле уменьшения расхода топлива.

Богатый углекислотой газ и чистая известь получают при эксплуатации известкообжигательных печей с применением в качестве топлива генераторного воздушного газа, который, как известно, состоит из CO (22—34 объемных процента), водорода (1—6 объемных процентов), CH_4 (от 0 до 3 объемных процентов), CO_2 (от 2 до 17 объемных процентов) и азота (54—69 объемных процентов).

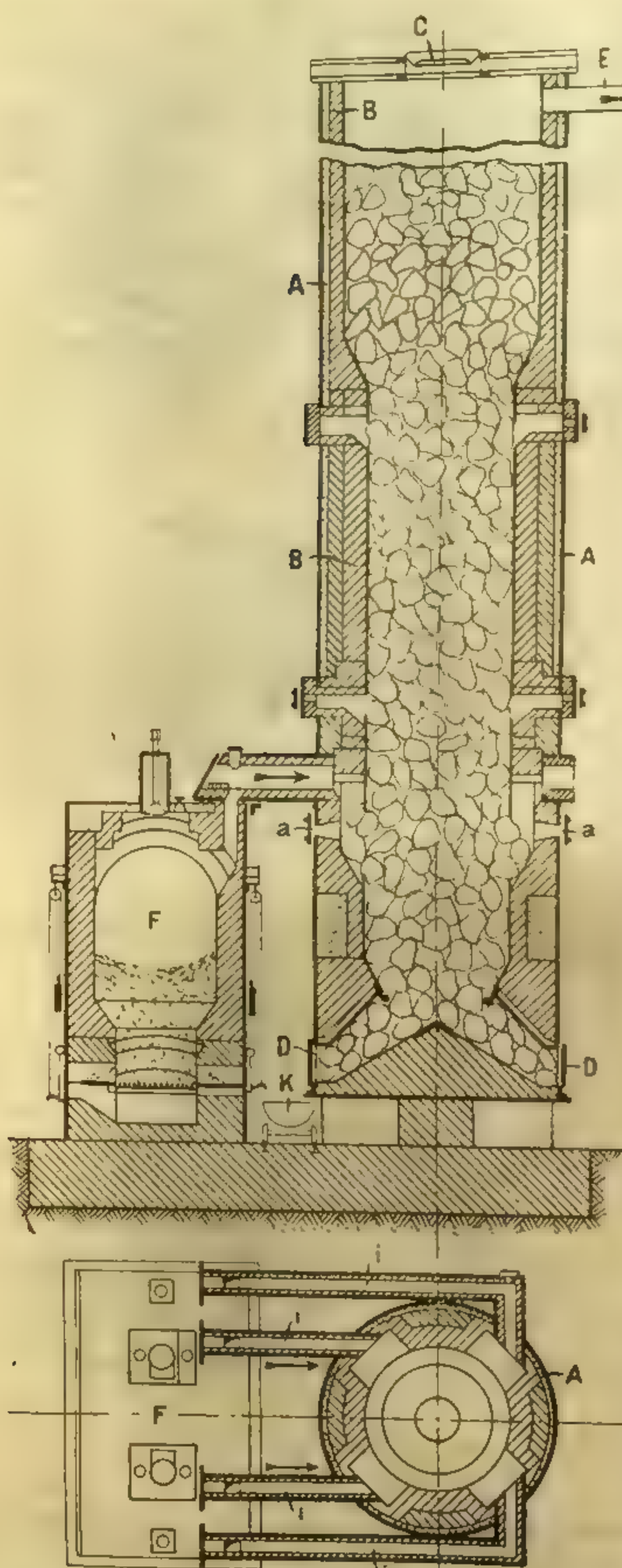
Известкообжигательная печь с применением в качестве топлива генераторного газа представляет собою цилиндрическую или конусообразную шахту, в нижней части которой по периферии печи расположен ряд генераторов для получения воздушного генераторного газа.

Иногда генераторы располагают на некотором расстоянии от печи и генераторный газ к печи подводят по трубам. В печь газ поступает через особые находящиеся по периферии печи горелки, расположенные от пола примерно на одной пятой высоты печи.

На фиг. 7 изображена известкообжигательная шахтная печь с выносным генератором. Такие печи с успехом применяются на сахарных заводах, где требуются для сатурации соков высокопроцентный



Фиг. 6.



Фиг. 7.

На американских заводах для обжига известняка и мела с успехом применяют вращающиеся цилиндрические горизонтальные печи, подобные печам для получения цементного клинкера. В таких печах

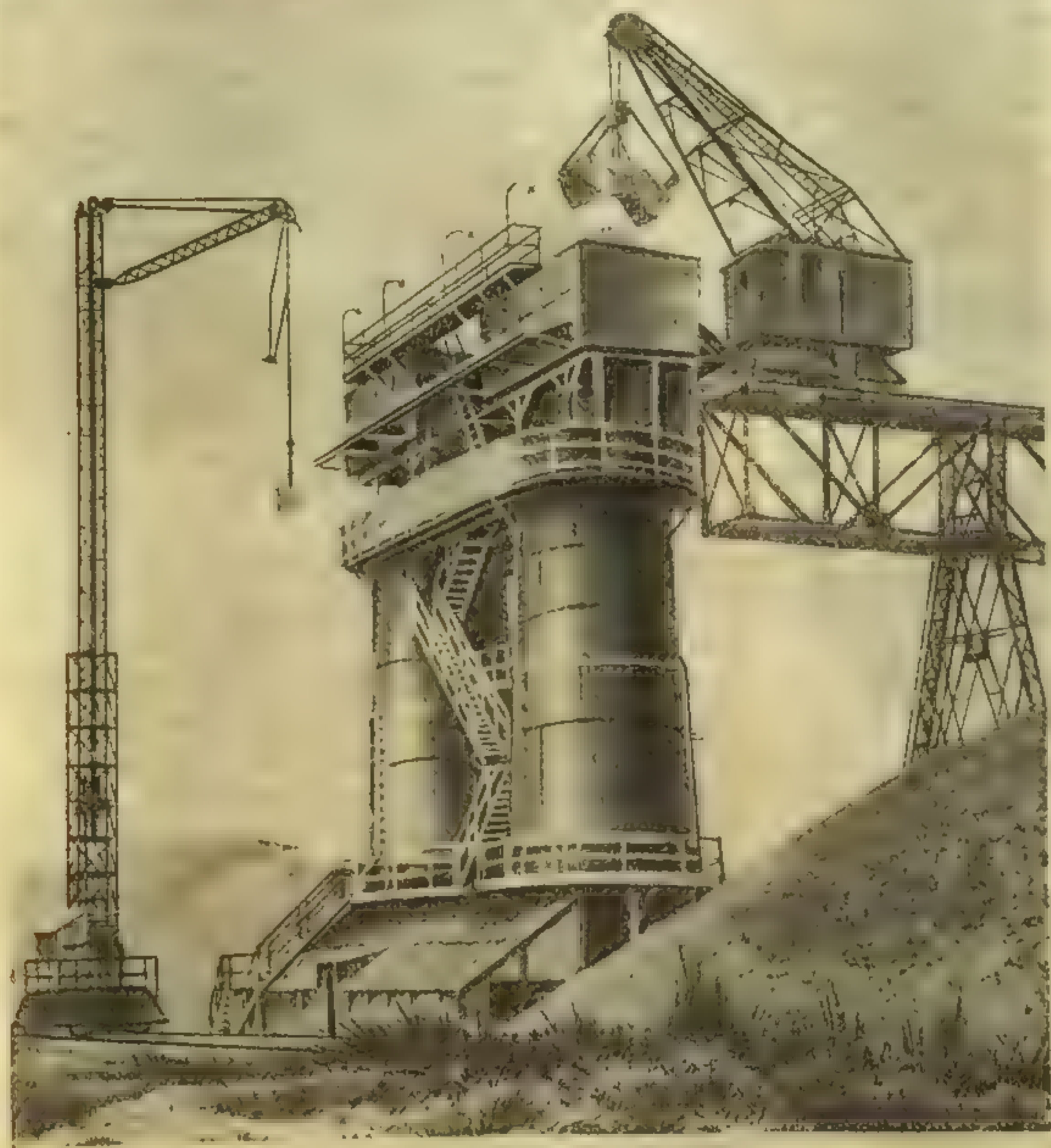
в смысле содержания CO_2 газ и чистая не содержащая золы топлива известь.

Подобного рода печи применяют и для извести, идущей для изготовления хлорной извести.

Печь представляет собою цилиндр, состоящий из наружного железного кожуха *A*, футерованного внутри огнеупорным кирпичом *B*. Загрузка известняка происходит сверху, через отверстие *C*, выгрузка обожженной извести — через боковые нижние отверстия *D, D* и вывод газа — через трубу *E*. С левой стороны изображен генератор *F* для получения генераторного газа, который по четырем трубам *i, i* поступает в нижнюю часть печи, где сгорает за счет воздуха, введенного в печь через выгрузные отверстия *D, D*. Следовательно в нижней части происходит охлаждение уже обожженной извести, которая выгружается в вагонетку *K*. Добавочный воздух для процесса горения вводится также и через отверстия *a, a*.

На фиг. 8 изображен внешний вид современных известко-обжигательных шахтных печей, где обжиг известняка осуществляют при помощи кокса, загружаемого в печь вместе с известняком. Последний подается грейфером (приспособление для захватывания сыпучих веществ).

можно обжигать известковую мелочь, легко рассыпающийся мел и тому подобный материал, который невозможно обжечь в шахтных вышеописанных известкообжигательных печах. В цилиндрических печах при работе на каменном угле расход его (при калорийности в 7 200 калорий) составляет всего лишь 8—9% от веса известняка.



Фиг. 8.

Для обжига известняка применяют также и кольцевые печи Гофмана, которые обычно применяются для обжига кирпича.

Контроль работы известкообжигательных печей. С целью контроля работы известкообжигательных печей определяют главным образом содержание CO_2 в газах, а также анализируют и твердый продукт обжига (CaO).

Углекислоту в газах определяют прибором Орса (Orsat), поглощением CO_2 едким натрием: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. В том же приборе раствором закиси меди поглощают CO . Кислород определяют поглощением его раствором пирогаллола в том же приборе Орса или же с помощью бюретки Гемпеля (Hempel).

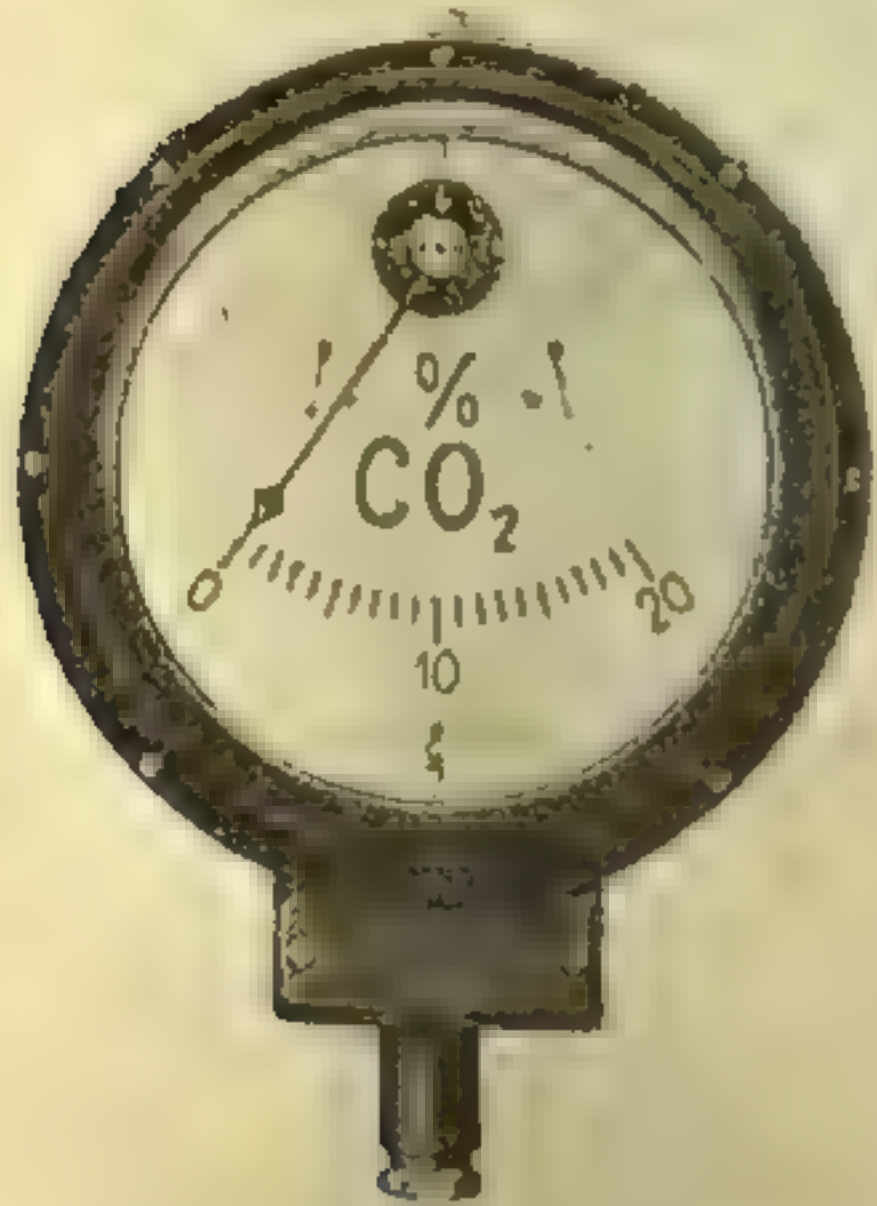
Определение в газах кислорода производят лишь в специальных случаях, обычно же ограничиваются определением CO_2 .

В последние годы с успехом применяют автоматические газоанализаторы, показывающие во всякое время содержание CO_2 в газах в процентах и записывающие диаграмму. Эти газоанализаторы с успехом применяются и для анализа дымовых газов, выходящих из топок специальных печей и паровых котлов. На фиг. 9 дан внешний вид такого автоматического газоанализатора, показывающего содержание CO_2 в процентах.

Углекислота в обожженной извести (CaO) может быть определена упомянутыми выше кальциметрами.

Окись кальция в извести определяют следующим методом: 1 г хорошо измельченной извести взбалтывают при обыкновенной температуре в продолжение 10—15 минут с 150 куб. см 10-процентного раствора обыкновенного сахара.

При этом в раствор переходит только CaO , а SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 и CaCO_3 остаются в осадке. Последний отделяют от жидкости фильтрованием через обыкновенную



Фиг. 9.

шведскую фильтровальную бумагу и, промыв его 10-процентным раствором сахара, приливают 3—5 капель водного раствора метилоранжа (1:1000) и титруют нормальной соляной кислотой. 0,028 г CaO соответствует 1 куб. см соляной кислоты.

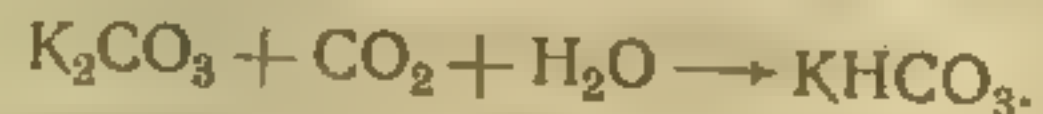
Хорошо обожженная известь должна содержать не более 1—1½% CO_2 и не менее 95% CaO . Чем меньше в обожженной извести CO_2 и чем больше CaO , тем материал лучше. Другие примеси определяют лишь в редких случаях.

Компримированная углекислота. Жидкая (компримированная) углекислота изготавливается относительно в незначительных количествах. Производство компримированной CO_2 несложно, ибо CO_2 легко сгущается в жидкость при 0° и 38,5 атм. Полученная жидкая CO_2 имеет уд. вес 0,947. При температуре в —65°С жидкая CO_2 затвердевает в прозрачную массу, напоминающую лед.

При давлении в 77 атм. CO_2 может быть превращена в жидкость при +31°С (критическая $t^\circ = +31,35^\circ\text{C}$; критическое давление = 72,9 атмосфер).

Для получения компримированной CO_2 пользуются мелом или мрамором, разлагая его действием соляной кислоты на CO_2 , которую осушают и затем сжимают при охлаждении льдом при давлении в 40 атм. Чаше применяют способ Пикте, основанный на понижении температуры газов при их расширении без совершения работы.

Для получения газа, содержащего значительный процент CO_2 (до 95% и выше), газы, содержащие CO_2 , поглощают растворами поташа и получают KHCO_3 :



Из полученного бикарбоната калия получают высокопроцентный углекислый газ, подвергая бикарбонат нагреванию:



Полученный поташ снова идет для получения бикарбоната.

Схема получения компримированной углекислоты изображена на фиг. 10. В топке парового котла А сжигают кокс и получают продукты горения, содержащие 13—15% CO_2 . По трубе а горячие газы с $t^\circ = 300^\circ$ впускают в скруббер В, где газы очищаются

от примесей и охлаждаются до $t^\circ = 30 - 40^\circ$. Промывку газа осуществляют пропусканием через скруббер воды.

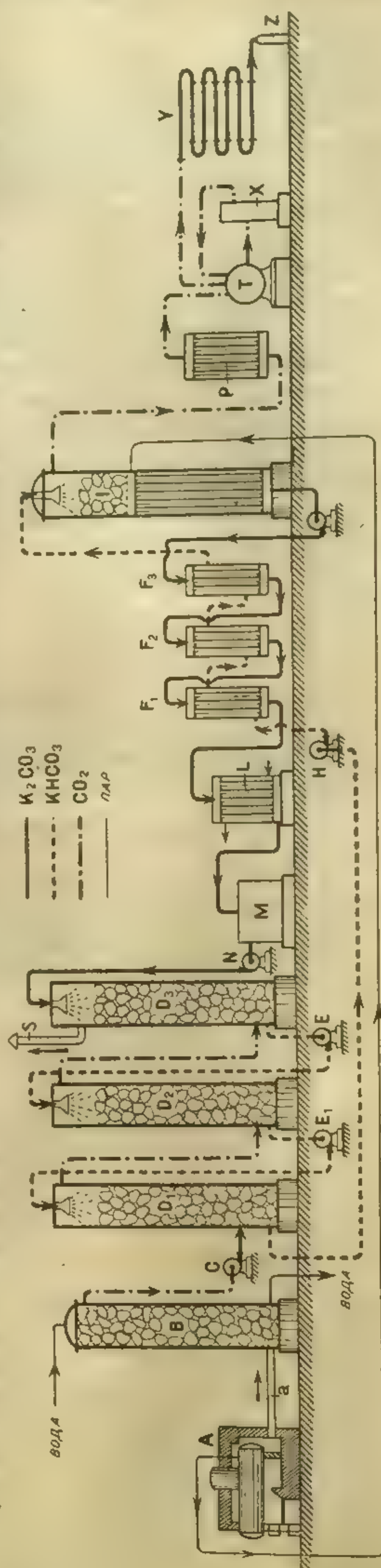
Дальше газ идет в вентилятор C , а затем в три последовательно соединенных поглотительных башни $D_1 - D_3$. Раствор поташа из бака M насосом N подается на верх башни D_3 , затем, пройдя башню, насосом E подается во вторую башню D_2 , откуда раствор поступает в насос E_1 и подается им в первую (по ходу газа) башню D_1 .

Газы движутся в противоположном направлении, т. е. поступают последовательно в башни D_1 , D_2 и наконец D_3 . В этих башнях поташ поглощает CO_2 , образуя $KHCO_3$. Всего в башнях поглощается до 50—60% CO_2 . Непоглощенный CO_2 (а также кислород и азот дымовых газов) через трубу S из третьей башни D_3 выводится в атмосферу.

Раствор бикарбоната калия ($KHCO_3$) из первой башни D_1 насосом накачивается в три последовательно соединенных теплообменника F_1 , F_2 и F_3 , где раствор подогревается с 45° до $75^\circ C$ и горячим подается в башню J (диссоциатор). Верхняя часть этой башни насажена кварцем, в нижней части и в середине башни имеются днища, в которые вделаны трубы. Эти трубы снаружи омываются паром, идущим из парового котла A . Раствор бикарбоната, проходя через эти трубы, обогреваемый паром, разлагается с образованием CO_2 и K_2CO_3 . Последний в форме горячего раствора с температурой до 95° поступает в теплообменники F_3 , F_2 и F_1 , где, охлаждаясь, подогревает бикарбонат, затем поступает в холодильник L , где охлаждается до $45 - 50^\circ$ и наконец в бак M , откуда насосом N подается в поглотительную башню D_3 .

Выделившийся в нижней части башни J из бикарбоната калия CO_2 проходит через насадку башни J , встречается с раствором бикарбоната и, будучи нагретым, нагревает бикарбонат, который в нижней части башни под влиянием высокой температуры пара окончательно разлагается на CO_2 и K_2CO_3 .

CO_2 из башни J охлаждают в холодильнике P и подвергают компримированию в двухступенчатом компрессоре T . В этом компрессоре газ на первой ступени сжимают до 10 атм. и затем пропускают его через цилиндр X , наполненный хлористым кальцием (осушка газа), снова сжимают CO_2 в том же компрессоре T (вторая ступень) до 50 атмосфер, затем газ охлаждают в холодильнике Y и сливают жидкий CO_2 в стальные баллоны Z .



Фиг. 10.

от примесей и охлаждаются до $t^{\circ} = 30 - 40^{\circ}$. Промывку газа осуществляют пропусканием через скруббер воды.

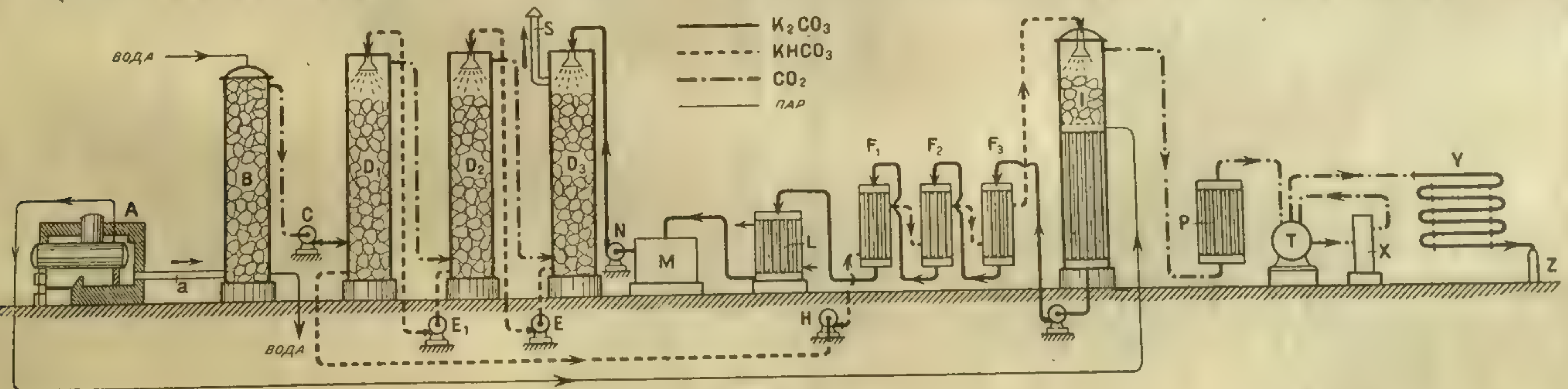
Дальше газ идет в вентилятор С, а затем в три последовательно соединенных поглотительных башни $D_1 - D_3$. Раствор поташа из бака М насосом N подается на верх башни D_3 , затем, пройдя башню, насосом Е подается во вторую башню D_2 , откуда раствор поступает в насос E_1 и подается им в первую (со ходу газа) башню D_1 .

Газы движутся в противоположном направлении, т. е. поступают последовательно в башни D_1 , D_2 и наконец D_3 . В этих башнях поташ поглощает CO_2 , образуя KHCO_3 . Всего в башнях поглощается до 50—60% CO_2 . Непоглощенный CO_2 (а также кислород и азот дымовых газов) через трубу S из третьей башни D_3 выводится в атмосферу.

Раствор бикарбоната калия (KHCO_3) из первой башни D_1 насосом накачивается в три последовательно соединенных теплообменника F_1 , F_2 и F_3 , где раствор подогревается с 45° до 75°C и горячим подается в башню J (диссоциатор). Верхняя часть этой башни насажена кварцем, в нижней части и в середине башни имеются днища, в которые вделаны трубы. Эти трубы снаружи омываются паром, идущим из парового котла А. Раствор бикарбоната, проходя через эти трубы, обогреваемый паром, разлагается с образованием CO_2 и K_2CO_3 . Последний в форме горячего раствора с температурой до 95° поступает в теплообменники F_3 , F_2 и F_1 , где, охлаждаясь, подогревает бикарбонат, затем поступает в холодильник L, где охлаждается до $45 - 50^{\circ}$ и наконец в бак М, откуда насосом N подается в поглотительную башню D_3 .

Выделившийся в нижней части башни J из бикарбоната калия CO_2 проходит через насадку башни J, встречается с раствором бикарбоната и, будучи нагретым, нагревает бикарбонат, который в нижней части башни под влиянием высокой температуры пара окончательно разлагается на CO_2 и K_2CO_3 .

CO_2 из башни J охлаждают в холодильнике Р и подвергают компримированию в двухступенчатом компрессоре Т. В этом компрессоре газ на первой ступени сжимают до 10 атм. и затем пропускают его через цилиндр X, наполненный хлористым кальцием (осушка газа), снова сжимают CO_2 в том же компрессоре Т (вторая ступень) до 50 атмосфер, затем газ охлаждают в холодильнике Y и сливают жидкий CO_2 в стальные баллоны Z.



Фиг. 10.

В описанном процессе поташ все время совершает замкнутый цикл. Практически вследствие утечек поташ расходуется в незначительных количествах.

Для поглощения применяют раствор поташа, содержащий 10 — 15% K_2CO_3 . Расход поташа составляет всего лишь около 1,5 — 2 кг на т жидкой углекислоты.

В диссоциаторе, применяемом для разложения $KHCO_3$ на CO_2 и K_2CO_3 , полной диссоциации $KHCO_3$ не происходит. Из диссоциатора обычно вытекает смесь K_2CO_3 (около 70 — 100 г в л) и $KHCO_3$ (около 25 — 35 г в л). Точно так же в поглотительных колоннах для CO_2 не происходит полного превращения K_2CO_3 в $KHCO_3$. Обычно из последней поглотительной башни вытекает раствор, содержащий около 60 — 70 г $KHCO_3$ в л и около 50 — 55 г K_2CO_3 в л жидкости.

Жидкую углекислоту транспортируют в стальных цилиндрах. Жидкая CO_2 находит применение главным образом для фабрикации искусственных минеральных вод и для получения низких температур.

Производство жидкой CO_2 в довоенной России в 1910 году достигло 1 500 т, в 1911 г. — 2 250 т и в 1912 г. — 2 590 т (на 4 заводах).

Из 73 заводов, находящихся в Европе и в Америке, в Соед. Штатах, было 20 фабрик.

Производство жидкой CO_2 в Германии в 1910 г. достигло 35 800 т, в 1917 г. — 35 000 т.

ЛИТЕРАТУРА ПО УГЛЕКИСЛОТЕ.

- В. Block, Das Kalkbrennen, 1924 г.
Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, том III, стр. 582, 1927 г.
E. Auerbach, Kohlensäure — Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, том VII, стр. 36, 1919 г.
М. Добрынина, Известняк — в сборнике „Нерудные ископаемые“, том I, стр. 401, 1926 г.
А. Дементьев, Технология строительных материалов, 1912 г.
Э. Штамолла, Печи для обжига кирпича, известняка и пр., 1927 г.

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Для получения серной кислоты служит сернистый газ (SO_2), получаемый сжиганием серного колчедана, серы или цинковой обманки. Для фабрикации серной кислоты применяются также газы металлургических печей, содержащие SO_2 . В последние годы необходимый для фабрикации серной кислоты сернистый газ получают из гипса (CaSO_4), причем попутно получают строительный цемент.

Серная кислота в настоящее время готовится двумя способами: камерным и контактным. По своему существу камерный способ также является „контактным“, ибо там катализатором являются окислы азота. Однако на практике этот способ носит название „камерного“, так как в этом способе для приготовления серной кислоты применяют свинцовые камеры большой емкости.

Способы получения сернистого газа как для камерного процесса, так и для контактного одинаковы.

При получении серной кислоты камерным способом очищенный сернистый газ окисляют кислородом воздуха в присутствии воды и окислов азота, которые являются катализатором, в серную кислоту. Полученная камерным способом серная кислота содержит около 65—68% H_2SO_4 , остальное, если не считать примесей, приходится на воду.

Схематически реакция образования серной кислоты может быть выражена равенством: $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$.

Полученная камерным способом серная кислота с целью получения из нее крепкой (концентрированной) серной кислоты упаривается в особых концентрационных аппаратах с целью выделения из нее воды. Концентрированная серная кислота или так называемое „купоросное масло“, полученное из камерной кислоты, содержит от 94 до 97% H_2SO_4 .

Контактный способ получения серной кислоты состоит в окислении сухого и очищенного сернистого газа кислородом воздуха в присутствии катализаторов — платины или окиси железа¹. Реакция протекает по уравнению: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. Полученный SO_3 в даль-

¹ В качестве катализатора в последние годы с успехом стали применять ванадий.

нейшем поглощают серной кислотой и непосредственно получают не только купоросное масло, но дымящую серную кислоту, которую можно рассматривать как раствор серного ангидрида в 100%-ной серной кислоте (моногидрате). Состав дымящей серной кислоты может быть выражен формулой: $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{SO}_3$; в продаже такая кислота носит название „олеума“. В продаже обращается в большинстве случаев олеум, содержащий около 20% избыточного SO_3 .

Состав камерной серной кислоты может быть выражен формулой: $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$. Этой же формулой может быть выражено и купоросное масло. Обычно камерную серную кислоту и купоросное масло не характеризуют содержанием H_2SO_4 в процентах; на практике оказалось удобнее для выражения концентрации серной кислоты (за исключением олеума) применять удельные веса. В СССР удельный вес серной кислоты выражают в градусах Боме. Камерная серная кислота указанной выше крепости в процентах соответствует 52—54° Боме¹, купоросное масло — 65,7 — 65,9° Бё.

Масштаб потребления серной кислоты как камерной, так и контактной достигает колоссальных размеров. Серная кислота требуется для осуществления многих производств и имеет значение не только для техники, но и для земледелия. Для производства удобрительных туков, напр. суперфосфата и сернокислого аммония, серная кислота расходуется в громадных количествах.

Нижеприведенная диаграмма (фиг. 11) дает представление о том, для каких отраслей промышленности и для каких производств требуется серная кислота. На этой диаграмме показаны лишь главные отрасли промышленности и производства.

История сернокислотного производства. Первое упоминание о серной кислоте было найдено в сочинении персидского алхимика Абу-Бекр-Аль-Расес, умершего в 940 году. Арабский алхимик Гебер (Geber) изготовил серную кислоту сухой перегонкой железного купороса (FeSO_4), откуда за крепкой серной кислотой в настоящее время сохранилось название „купоросного масла“.

Василий Валентин (Basilius Valentinus) во второй половине XV столетия получил серную кислоту сжиганием смеси серы и селитры. В XVI столетии серная кислота изготовлялась в малом масштабе в аптеках исключительно для медицинских целей сжиганием серы с селитрой в присутствии воздуха в объемистых влажных сосудах.

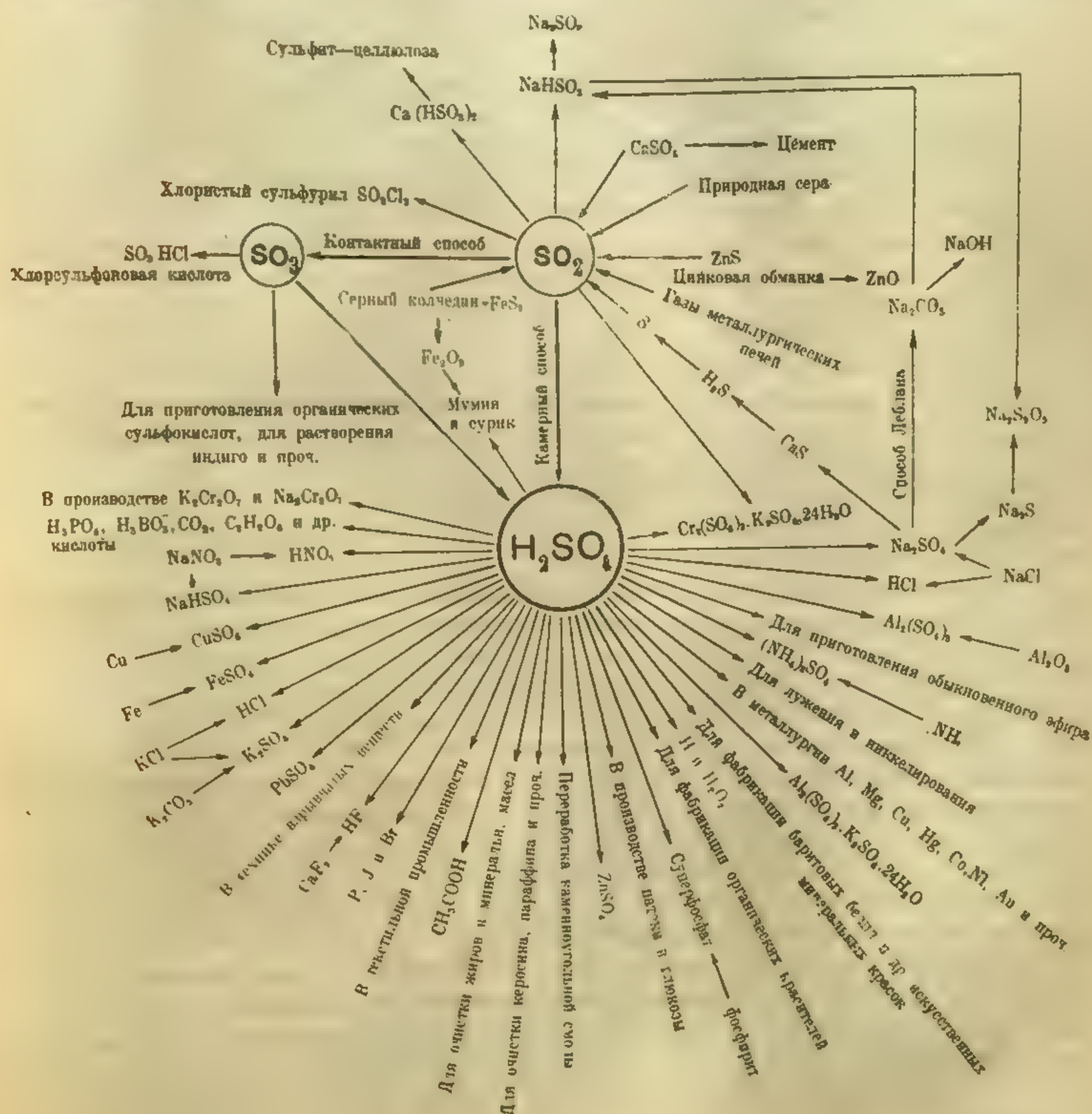
Первый завод был построен в Англии (близ Лондона) в 1740 году. Для получения серной кислоты пользовались смесью серы и селитры, которую нагревали в железных сосудах, и образовавшиеся газы улавливали с помощью воды в стеклянных сосудах.

В 1746 году в Шотландии для получения серной кислоты были построены первые свинцовые камеры. Производство носило периодический характер. После сжигания в свинцовой камере смеси, состоящей из серы с 8—12 процентами селитры, камеру

¹ В дальнейшем градусы Боме будут обозначаться знаком Бё.

открывали, впускали воздух, после чего помещали новую порцию смеси, камеру закрывали, и снова повторяли процесс. На дно камер наливали воду, в которой образовавшийся серный ангидрид растворялся, образуя серную кислоту. Процесс повторяли несколько раз с целью получения серной кислоты надлежащей крепости.

В период 1770 — 1790 гг. сернокислые заводы появляются в различных местностях Англии.



Фиг. 11.

Первый завод во Франции был выстроен в 1766 году (гор. Руан), в России — в 1805 году и в Германии — в 1810 году (близ Лейпцига).

В 1774 году было предложено во время сжигания серы вводить в камеру водяной пар. В 1793 году химики Клеман (Clément) и Дезорм (Desormes) предложили питать камеру непрерывным током газа. Они же (1806 год) выяснили роль окислов азота в камерном процессе.

В начале XIX столетия постепенно вводятся усовершенствования: серу сжигают не в самой камере, а в отдельной печи, окислы азота получают разложением селитры

серной кислотой и пр. В период 1807—1810 гг. окончательно устанавливается непрерывное производство серной кислоты, сперва в одной свинцовой камере, а позднее стали применять несколько камер различных размеров. В 1827 году для улавливания выходящих из последней камеры окислов азота Гей-Люссак (Gay-Lussac) предложил башню, наполненную коксом. С введением этой башни, носящей и в последнее время имя изобретателя, процесс получения серной кислоты стал более выгодным. Первое применение башни Гей-Люссака на практике было осуществлено в 1852 году в Шони.

Около 1837 года бр. Перре (Perret) вместо серы предложили пользоваться серным колчеданом (FeS_2), который стали сжигать в печах-кильях. В 1838 году для пайки свинцовых листов камер применяют гремучий газ. В 1867 году на заводе Малетра во Франции вводят печи для сжигания колчеданной мелочи, скопившейся в большом количестве при дроблении крупного колчедана для печей-кильн. В 1859 году с целью обратного получения окислов азота из нитрозы, полученной в башне Гей-Люссака, Гловер предложил башню, в которой происходит выделение окислов азота под влиянием SO_2 . В 1878 году была изобретена братьями Мак-Дугалль (Mac-Dougal) первая механическая печь для сжигания серного колчедана. В конце XIX столетия усовершенствования сводятся к увеличению продуктивности камер. Впервые во Франции вводится „интенсивный процесс“, дающий возможность из 1 куб. м камер получать на 60—70% серной кислоты более, чем в прежних камерах. Для интенсивности процесса применяют башни Гловера и Гей-Люссака большой емкости, пользуются искусственной тягой (вентиляторами), холодильниками для газа, выходящего из башни Гловера, вводят вместо пара пульверизированную воду и пр.

Позднее вводят круглые (тангенциальные) камеры или же получают серную кислоту в башнях, наполненных измельченным кварцем, гончарными цилиндриками или др. подобным материалом. К изобретениям последних лет относятся изобретения конических свинцовых камер, охлаждаемых снаружи водой, и прямоугольных камер, наполненных кирпичом. Эта последняя система камер дает интенсивность, почти в 10 раз превышающую интенсивность прежних обыкновенных камер. Между обычными камерами вводят камеры малой емкости с особыми приспособлениями для распыления кислоты (волчками), повышающими интенсивность камер. Газы заставляют реагировать с распыленной посредством особых вальцов нитрозой и пр.

Для получения серной кислоты пользуются также газоочистительной массой газовых заводов, газами металлургических печей, содержащих SO_2 , или же получают SO_2 из гипса, попутно получая строительный цемент.

В области концентрации камерной серной кислоты также были достигнуты громадные усовершенствования. Вместо прежде применяемых стеклянных сосудов, легко лопающихся, стали применять аппараты из платины, которые впоследствии вытесняются более совершенными аппаратами из стойких и более дешевых, чем платина, кислотоупорных материалов (чугунных, фарфоровых, кварцевых или же аппаратов из лавы). В самые последние годы там, где электрическая энергия дешева, пользуются электричеством.

Для очистки печного газа применяют весьма совершенные электрические пыльные камеры и пр.

В 1831 году англичанин Филлипс (Phillips) предложил новый способ получения серной кислоты, в настоящее время носящий название „контактного способа“. Окисление сернистого газа кислородом воздуха в этом способе происходит под влиянием катализаторов. Наиболее активными катализаторами оказались металлическая платина и ванадий (последний — в форме соединений). Этот способ дает возможность непосредственного получения крепкой (даже дымящей) серной кислоты. Практически

этот способ был осуществлен немецким химиком Винклером (Winkler) только в 1875 г., именно тогда, когда была обнаружена большая потребность в дымящей серной кислоте для фабрикаций искусственных органических красителей. До предложения Винклера дымящая серная кислота добывалась прокаливанием так называемого купоросного сланца — сернокислой окиси железа — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, залежи которого находились в Богемии. При прокаливании сланца выделялся SO_3 , который, растворяясь в воде или же в серной кислоте, давал дымящую серную кислоту.

Способ Винклера, основанный на ложном принципе (см. об этом ниже), с трудом осуществлялся в технике и впоследствии был изменен и значительно усовершенствован. Впервые в большом масштабе серная кислота контактным способом стала изготавливаться в Германии на Баденской анилиновой и содовой фабрике в 1884 г. В настоящее время на долю контактного способа приходится около 30% от всего количества изготавливаемой серной кислоты.

Серный колчедан.

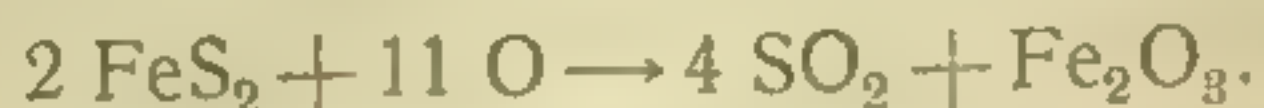
Важнейшим материалом для получения серной кислоты в настоящее время является серный колчедан, который был предложен взамен серы еще в 1818 году Гиллем. Однако заслуга применения серного колчедана для продукции серной кислоты принадлежит бр. Перре, которые в 1837 году стали сжигать серный колчедан в печах-кильнях.

В чистом виде серный колчедан имеет формулу FeS_2 и содержит 53,46% серы и 46,54% железа. В природе серный колчедан весьма редко встречается в форме химически чистого. Обычно он содержит от 30 до 52% серы, от 35 до 44% Fe, и примеси, состоящие из сернистых соединений Cu, Zn, As, Pb, Se, Te, углекислых солей Ca и Mg, сернокислых солей Mg, Ca и др., содержит кварц, иногда следы золота и серебра и др. вещества. Медь в серном колчедане встречается в форме медного колчедана, отвечающего формуле FeCuS_2 ; мышьяк в виде мышьякового колчедана — FeAsS . Содержание примесей в серном колчедане в зависимости от месторождений различно, что будет видно из нижеприведенных анализов.

Примесь меди в серном колчедане повышает его ценность, так как медь после обжига серного колчедана нередко извлекается. Мышьяк, напротив, понижает качество колчедана, так как в виде As_2O_3 летит вместе с сернистым газом и при эксплуатации камерного процесса попадает в кислоту; при эксплуатации же контактного способа обжигозый газ вследствие содержания в нем As подвергается тщательной очистке.

Серный колчедан в природе встречается в двух модификациях: в виде пирита (железный или серный колчедан) и марказита (лучистый колчедан); первый кристаллизуется в правильной системе, имеет металлический блеск и желтовато- или зеленовато-серый цвет. Удельный вес пирита варьирует от 4,83 до 5,2. Марказит кристаллизуется в ромбической системе, окрашен светлее пирита и встречается в природе реже последнего. Марказит нередко содержит углистые примеси, легко окисляется на воздухе и ценится ниже пирита. Удельный вес марказита изменяется от 4,65 до 4,88.

Серный колчедан является сырьем для получения SO_2 (из которого в дальнейшем получают серную кислоту), ибо сера, находящаяся в серном колчедане, при высокой температуре может быть окислена кислородом воздуха до SO_2 ; одновременно, находящееся в серном колчедане железо окисляется до Fe_2O_3 :



Следовательно, для процесса сжигания серного колчедана необходимо впускать в печь большой приток воздуха не только для окисления серы, но и для окисления железа до Fe_2O_3 .

Серный колчедан принадлежит к числу минералов, достаточно распространенных в природе. Месторождения серного колчедана находятся в Испании, Португалии, в Америке (Канада), во Франции, в Норвегии, Италии, Германии, СССР, Греции и в некоторых других странах. Богатейшие месторождения серного колчедана, содержащего до 52% серы, находятся в Испании, затем в Португалии и в Америке (Канада).

Мировая добыча серного колчедана (в *т*) показана в таблице (см. стр. 48).

Кроме указанных в таблице стран, серный колчедан добывается в Турции, Нью-Фаундленде, Юго-Славии и др. странах. Общая мировая добыча серного колчедана, не считая медистого, идущего для добычи меди, за последние годы превышает 6 000 000 *т* в год.

Главнейшая добыча, как видно из таблицы, имеет место в Испании, затем в Италии, Норвегии, Португалии, Соединенных Штатах и во Франции.

Испанский колчедан. Самое мощное месторождение находится в Рио-Тинто, затем в Тарсис, Сан-Доминго и в некоторых других местностях Испании. Рио-Тинто находится в 80 километрах от берега Атлантического океана, Тарсис — в 50 километрах, что дает возможность дешево транспортировать колчедан к портам для экспорта в другие страны морем. В среднем ежегодная добыча серного колчедана (включая сюда и колчедан, содержащий медь) достигает 3,5 миллионов тонн. Около 0,5 миллиона *т* из этого количества приходится на серный колчедан, не содержащий меди. В среднем серный колчедан содержит 49,5% серы и 1 — 2,5% меди. Однако есть месторождения, богатые серным колчеданом, содержащим до 10 — 14% меди.

Громадное количество испанского серного колчедана экспортировалось в другие страны, в частности в довоенную Россию.

В Испании в большинстве случаев добыча серного колчедана производится открытыми разработками.

Вероятные запасы колчеданов в Испании и Португалии исчисляются в один миллиард *т*. При годовой добыче в 3 000 000 *т* указанного количества хватит более чем на 300 лет.

Норвежский колчедан. Главнейшие месторождения находятся в Сулительмо, где добывается колчедан, почти не содержащий мышьяка, что имеет большое значение для получения серной кислоты контактным способом. В последние годы ежегодная добыча колчедана достигает 300 000 — 400 000 *т*. Серный колчедан являлся предметом экспорта, и лишь небольшие количества расходовались норвежскими заводами.

Американский колчедан. Главнейшие месторождения находятся в Канаде и Соединенных Штатах, именно в штате Виргиния, затем в Калифорнии, в штате Висконсин и в др. местностях. Содержание серы в среднем около 45%, меди около 1—3%. В последние годы добыча колчедана в Соединенных Штатах колеблется в пределах 200 000 — 300 000 *т*. В штате Виргиния добывается около 30—40%, в Калифорнии — 20—25% от всей добычи в Соединенных Штатах.

Несмотря на наличие мощных месторождений серного колчедана Соединенные Штаты для выработки серной кислоты (и сульфит-целлюлозы) пользуются отчасти и привозным колчеданом. Так напр. серной кислоты из испанского колчедана было выработано: в 1914 г. — 50%, в 1917 г. — 23% и в 1918 г. — 8% от всей выработки. Добыча серного колчедана в 1928 г. составляла 250 000 *т* при потребности в 585 000 *т*.

Французский колчедан. Главнейшие месторождения находятся в районе Роны (Chessy и Saint-Bell), а также на юге (Gard и Arbèche). Серный колчедан содержит мышьяк от следов до 0,06%. Содержание серы варьирует от 38 до 49%.

В СССР важнейшие месторождения серного колчедана находятся на Урале. Далее имеются месторождения на Кавказе и в Центральном районе. Практическое значение имеют лишь уральские месторождения, где добывается около 90% от всей добычи серного колчедана в СССР, и отчасти кавказские. Центральный район практического значения не имеет.

На Урале главнейшие разработки серного колчедана имеют место в районе Кыштымского горного округа — в Соймоновской долине, затем в Верх-Исетском горном округе, где находятся мощные Белореченский и Калатинский рудники. Второстепенное значение из уральских месторождений имеют: Сысертское (Зызелевский рудник), Богословское, Шайтанское и Ревдинское. Уральский колчедан содержит до 50% серы при сравнительно незначительном содержании As и Se.

Разработки серного колчедана на Урале ведутся большей частью шахтами, хотя встречаются и открытые разработки (Белореченский рудник).

Из кавказских месторождений наибольший интерес представляет Кедабекское, находящееся в 48 км от Ганджи, затем Тунзутское в Эриванском уезде близ ст. Караклис, Алавердинское — в Грузинской ССР

Страны \ Годы	1910	1912	1914	1916	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1926
Испания ¹	294 184	421 070	984 885	953 679	590 008	431 189	711 823	623 986	468 080	188 987	597 132	624 398
Португалия	312 906	601 443	314 217	236 880	187 737	91 979	245 811	239 771	173 000	200 000	618 561	214 311
Соединенные Штаты . .	227 280	350 900	336 662	446 202	506 816	395 235	337 960	219 710	287 952	267 910	247 153	169 041
Норвегия	322 000	464 326	414 886	295 354	338 849	309 011	333 011	231 123	396 411	375 161	403 000	634 836
Франция	250 432	282 000	199 326	219 371	260 310	118 703	132 443	172 370	175 066	186 385	181 250	189 100
Италия	165 688	277 585	335 531	410 290	482 060	372 574	321 589	447 899	486 000	493 271	491 000	593 500
Германия	215 708	242 000	169 200	635 700	817 880	381 384	436 300	414 437	379 263	259 894	160 000	?
Великобритания	10 393	10 691	11 848	10 650	22 552	7 455	6 766	4 006	5 760	7 019	5 659	4 310
СССР	54 987	110 960	146 043	301 693		?	?	6 356	5 352	18 483	50 475 ²	142 380 ³
Швеция	25 445	31 835	33 313	97 848	141 181	108 770	107 326	45 772	57 321	58 297	66 000	69 759
Канада	48 871	73 976	204 125	280 553	373 418	160 109	158 528	29 187	16 459	21 418	21 384	19 493
Япония	78 418	74 929	115 840	91 102	105 757	126 999	128 405	94 986	161 505	224 000	215 000	?
Греция	33 294	29 766	129 150	19 938	12 433	2 354	3 238	44 853	54 510	52 290	76 000	?

¹ Указана добыча серного колчедана безмедистого.

² За 1924/25 отчетный год.

³ 1925/26

и чир
практич
вырабо
медь. 3
ских 3
при об
у нас
одном
К
химиче
мый о
Благо
даже н
2% ме
М
тываю
кислот
В
округа
Эти м
вляют.
ный у
масшта
в прям
В
содержи
районе
4—5 ты
при обж
вожделе
печей.
и вбли
заграни
ском. 3
чедана
низкой
морем.
В
ного к
состав
68% и
курс

и Чираги-Дзор — в Азербайджанской ССР. Другие месторождения практического значения не имеют. Кедабекское месторождение почти выработано. Кавказский колчедан в большинстве случаев содержит медь. Богатые медью колчеданы перерабатываются на металлургических заводах с целью получения из них меди, причем выделяющийся при обжиге медистого колчедана сернистый газ в настоящее время у нас в СССР утилизируется для выработки серной кислоты лишь на одном заводе на Урале.

Колчедан, содержащий менее 1 $\frac{1}{2}$ %, меди, транспортировался на химические заводы. Продукт обжига серного колчедана, так называемый огарок, весит меньше, чем колчедан, подвергавшийся обжигу. Благодаря этому процент меди в огарке повышается с 1 $\frac{1}{2}$ до 2% и даже несколько выше. Из колчеданных огарков, содержащих около 2% меди, на некоторых заводах извлекают медь.

Месторождения серного колчедана в Сибири (Алтай) не разрабатываются вследствие отдаленности месторождений от районов сернокислотных заводов.

В Центральном районе колчедан находится в Рязанском и Тульском округах Моск. области и Новгородском округе Ленингр. области. Эти месторождения никакого практического интереса не представляют. Колчедан в незначительном количестве сопровождает каменный уголь и добывается попутно при добыче последнего. Поэтому масштаб добычи серного колчедана в Центральном районе находится в прямой зависимости от масштаба добычи подмосковного угля.

В последние годы его добывают около 0,5 миллиона *т* в год. В среднем уголь содержит 1—2% колчедана. Таким образом добыча серного колчедана в Подмосковном районе не может превысить 10 000 *т*, а в действительности добыча составляет 4—5 тысяч *т* в год. Подмосковный колчедан обычно сопровождает уголь, который при обжиге в колчеданных печах развивает высокую температуру горения, что сопровождается частичным спеканием колчедана, затрудняющим эксплуатацию колчеданных печей.

Сернокислотные заводы довоенной России, находящиеся на севере и вблизи южных портов, преимущественно работали на привозном заграничном колчедане — испанском, норвежском и иногда на греческом. Это объяснялось высокой стоимостью транспорта серного колчедана с Урала на заводы Северного и Южного районов и сравнительно низкой стоимостью транспорта заграничного колчедана, привозимого морем.

В нижепомещенной таблице (стр. 50) даны цифры добычи серного колчедана у нас и ввоза его из-за границы (в *т*).

Потребление колчедана заграничного происхождения для 1912 года составляет 57% от общего потребления его в России, для 1913 года — 68% и для 1914 года — 37%.

Годы	Урал	Кавказ	Центральн. район	Всего добыто	Вывезено из-за гра- ницы	Потребление
1908 . .	49 982	6 620	2 131	58 733	92 684	151 317
1910 . .	49 340	2 446	3 201	54 987	114 105	168 092
1912 . .	95 984	12 510	1 566	110 060	144 484	254 524
1913 . .	57 066	7 779	1 448	66 293	143 861	210 154
1914 . .	137 474	8 198	371	146 043	89 995	246 038
1916 . .	291 089	4 604 ¹	6 000	301 693	147 000	448 693
1917 . .	258 630	3 450	—	262 080	—	262 080
1923/24 .	24 978	—	—	24 978	8 000	32 978
1924/25 .	46 035	—	4 440	50 475	22 000	72 475
1925/26 .	128 948	13 435	?	142 383	?	?

Состав серного колчедана, в зависимости от месторождений, различен. Содержание серы варьирует от 30 до 52%, но для практических целей пользуются колчеданом, содержащим не ниже 35% серы. В большинстве случаев применяют колчедан, содержащий от 40% серы и выше. Содержание мышьяка варьирует от следов до 0,27%, меди — от следов до 6%. Встречаются колчеданы, содержащие до 12% меди и выше. Такие „медистые“ колчеданы перерабатываются на металлургических заводах на медь. Содержание Se варьирует от следов до 400 г на *т*, свинца — до 2,5%, Zn — до 3%. Иногда колчедан содержит золото и серебро; содержание серебра достигает иногда 50 г на *т*, а золота — до 10 г (при среднем содержании серебра 3—10 г и золота — 1—2 г на *т*).

Запасы серного колчедана в СССР громадны. После Испании (с Португалией) и Норвегии следующее место принадлежит СССР. Вероятные запасы для серного колчедана составляют:

для Урала	26 000 000 <i>т</i>
„ Алтая	7 000 000 „
„ Кавказа	900 000 „

Таким образом общие запасы исчисляются в сумме около 34 миллионов *т*. Кроме того запасы медь содержащего колчедана на Урале составляют около 23 миллионов *т*. Возможность утилизации газов медеплавильных печей на производство серной кислоты заставляет

¹ Из этого количества в Донбассе добыто 2 000 *т*.

рассматривать и медистый колчедан как сырье сернокислотной промышленности. Медный колчедан, как известно, содержит халькопирит (CuFeS_2), который можно выделить из колчедана методом флотации. Таким путем медный колчедан разделяют на: халькопирит, содержащий значительный процент меди, и серный колчедан, почти не содержащий меди. Этот серный колчедан, полученный в форме мелочи (подобного рода продукты флотации носят название „хвостов“), может применяться для фабрикация серной кислоты (см. ниже).

В указанные выше вероятные запасы колчеданов входят лишь запасы разрабатываемых месторождений. Поэтому возможные запасы серных колчеданов в СССР нужно полагать в несколько раз больше указанных выше количеств, так как вообще минеральные ресурсы нашего Союза, в частности и колчедана, далеко еще не обследованы.

В нижеприведенной таблице (стр. 52—53) даны анализы колчедана различных главнейших месторождений мира.

Хвосты от флотации. При разделении методом флотации медного колчедана на халькопирит и серный колчедан последний носит название „хвостов“ и поступает с флотационных заводов в форме плавучей массы, состоящей из необычайно тонко измельченного колчедана, содержащего 18—25% влаги. Такая высокая влажность и тонина колчедана обуславливает „плавучесть“ хвостов. Для перевозки их требуются специальные вагоны. Сушка флотационного колчедана требует особых методов. Полученные после сушки „хвосты“ в форме пыли также требуют специальных вагонов для перевозки.

Анализ серного колчедана. Серный колчедан обычно анализируют на содержание в нем серы и влаги. В тех случаях, когда серный колчедан продается как медистый, то кроме серы и влаги определяют и Cu . В некоторых случаях определяют As , Se и другие примеси.

При анализе колчеданов крайне важно определять в них не всю серу, а лишь ту „полезную“ серу, которая способна в процессе обжига окислиться в SO_2 . Некоторые элементы отрицательно влияют на использование всей серы колчеданов. Кроме того сера в колчеданах находится не только в форме „сульфидной“, но и „сульфатной“ серы. Например Ca и Mg находятся в колчеданах в форме сернокислых солей; эти сернокислые соли в процессе обжига остаются без изменения, т. е. сера в форме сульфатов не используется, так как при температуре обжига эти соли не диссоциируют. Также не вся сульфидная сера способна окисляться в SO_2 . Сера, связанная с Zn в форме ZnS , также является потерянной. ZnS окисляется в печи в ZnSO_4 , для диссоциации которого температура колчеданной печи недостаточна (см. ниже теорию обжига серного колчедана). Вообще следует счи-

Месторождения		S	Fe	Cu	As	Zn	Pb	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaSO ₄	Se	В з н а м	
														Au	Ag
Уральские	Белореченское	45—49 ¹	45,5	0,4—1,6 ²	0,02—0,18	—	—	0,6	—	—	1,5	—	0,003—0,022	1,04—3,4	1,8—10,4
	Калатинское	44—50 ³	43—45	0,2—9,3 ⁴	0,03—0,06	—	сл.д	0,1—6	0,2—0,48	0,6—1,0	1,5—2,6	—	сл.д	1,3	3,9—9,3
	Обновленное	45—50	?	1,2—2	0,078—0,15	—	—	—	—	—	?	—	0,018—0,04	—	—
	Шайтанское	46—48	45,2	2,5	0,038—0,06	—	—	—	—	—	1,8	—	сл.д	1,2	8,4
	Соймовское	42—50	35,8	0,4—0,5 ⁵	до 0,27	0,4	0,12—0,44	—	—	0,4—7,4	2—14	—	"	1,04	13
	Конюховское	36,8—48 ⁶	35	2,73—2,88	0,14	2—3	1,1—1	0,27	0,26	1,9	6,3	7,2	"	2,6—3,2	40,8
	Смирновское	43	36,5	—	до 0,05	2	—	0,5—0,8	0,2—0,36	2,5	7	3	"	1,56	10,4
	Американское	40	33,3	4	—	2	—	—	—	3	7,4	7,9	"	4,69	47
	Карпинское	44	37	1,44	0,009—0,27	1	0,44	—	—	2,9	5,8	6,5	—	сл.д	сл.д
	Ивановское	41	35,5	0,7—4,3	—	1,5	—	—	—	—	2	13,6	—	2,34	33,8
	Дегтярно-Ревдинское	42,5—49,5	?	до 6 ⁷	0,011—0,015	—	—	—	—	—	—	—	0,005—0,011	1,3	26
	„ Сысертское	44—48	?	0,5—0,9	до 0,015	—	—	—	—	—	—	—	сл.д	0,78	10,4
	Зюзелевское	44	43,1	3—8 ⁸	сл.д ⁹	—	—	—	—	—	до 1	—	?	1,3	3,1
	Богомоловское	27—49	27—43	2,25	?	до 3,2	—	—	—	—	?	—	?	10,4	18,2
Кавказские		33—47	34—46	до 19	—	до 3,5	до 1								
Заграничные	Испания: Rio-Tinto ¹⁰	47,76	43,99	3,69	0,83	0,24	0,10	—	—	—	1	—	—	—	—
	„ Tharsis	49,5	44,0	0,7	0,2	0,25	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—
	„ San-Miguel ¹¹	50,01	43,45	0,34	0,10	0,30	0,40	0,18	—	0,1	10,5	—	—	—	—
	Португалия — Pomaron	48,5	42,5	0,52	—	0,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Норвегия — Sulitelma	45,0	44,0	3,5	—	1,0	0,03	—	—	—	5—6	—	—	—	—
	Швеция — Falun	43,7	39,01	0,6	сл.д	2,57	0,12	0,45	0,33	—	11,66	—	—	—	—
	Германия — Meggen	41,05	35,0	0,05	0,07	8—9	0,3	—	—	—	6	—	—	—	—
	Соед. Штаты — Virginia	49,5	43,5	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Канада	40,21	35,2	5,1	сл.д	—	—	—	0,04	—	12,0	—	—	—	—
	Франция — Chessy	47,34	41,72	0,05	0,02	—	—	—	—	—	10,79	—	—	—	—
	„ — Saint-Bell	49,0	43,0	сл.д	0,02	сл.д	0,03	1,17	сл.д	—	?	—	—	—	—

¹ В среднем серы 47,70%.
² „ „ меди 1,18%.
³ „ „ серы 47%.
⁴ „ „ меди 2,39%.
⁵ „ медистых колчеданах до 3,9% Cu.
⁶ „ среднем серы 42%.

⁷ В среднем Cu 1,8%
⁸ „ серных колчеданах — сл.д
⁹ As до 0,006%
¹⁰ Содержится еще Bi — 0,37%, сл.д Ni и Co.
¹¹ „ „ „ до 0,02%.

Месторождения		S	Fe	Cu	As	Zn
Уральские	Белореченское	45—49 ¹	45,5	0,4—1,6 ²	0,02—0,18	—
	Калатинское	44—50 ³	43—45	0,2—9,3 ⁴	0,03—0,06	—
	Обновленное	45—50	?	1,2—2	0,078—0,15	—
	Шайтанское	46—48	45,2	2,5	0,038—0,06	—
	Соймовское	42—50	35,8	0,4—0,5 ⁵	до 0,27	0,4—4,3
	Конюховское	36,8—48 ⁶	35	2,73—2,88	0,14	2—3
	Смирновское	43	36,5	—	до 0,05	2
	Американское	40	33,3	4	—	2
	Карпинское	44	37	1,44	0,009—0,27	1
	Ивановское	41	35,5	0,7—4,3	—	1,5
	Дегтярно-Ревдинское	42,5—49,5	?	до 6 ⁷	0,011—0,015	—
	„ Сысертское	44—48	?	0,5—0,9	до 0,015	—
	Зюзелевское	44	43,1	3—8 ⁸	следы ⁹	—
	Богомолдовское	27—49	27—43	2,25	?	до 3,24
Кавказские		33—47	34—46	до 19	—	до 3,5
Заграничные	Испания: Rio-Tinto ¹⁰	47,76	43,99	3,69	0,83	0,24
	„ Tharsis	49,5	44,0	0,7	0,2	0,25
	„ San-Miguel ¹¹	50,01	43,45	0,34	0,10	0,30
	Португалия — Pomaron	48,5	42,5	0,52	—	0,72
	Норвегия — Sulitelma	45,0	44,0	3,5	—	1,0
	Швеция — Falun	43,7	39,01	0,6	следы	2,57
	Германия — Meggen	41,05	35,0	0,05	0,07	8—9
	Соед. Штаты — Virginia	49,5	43,5	0,5	—	—
	Канада	40,21	35,2	5,1	следы	—
	Франция — Chessy	47,34	41,72	0,05	0,02	—
	„ — Saint-Bell	49,0	43,0	следы	0,02	следы

- ¹ В среднем серы 47,7%.
² „ „ меди 1,18%.
³ „ „ серы 47%.
⁴ „ „ меди 2,3%.
⁵ „ медистых колчеданах до 3,9% Сн.
⁶ „ среднем серы 42%.

	Zn	Pb	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaSO ₄	Se	В з на т	
									Au	Ag
8	—	—	0,6	—	—	1,5	—	0,003—0,022	1,04—3,4	1,8—10,4
6	—	следы	0,1—6	0,2—0,48	0,6—1,0	1,5—2,6	—	следы	1,3	3,9—9,3
5	—	—	—	—	—	?	—	0,018—0,04	—	—
5	—	—	—	—	—	1,8	—	следы	1,2	8,4
0,4—4,5	0,12—0,44	—	—	—	0,4—7,4	2—14	—	„	1,04	13
2—3	0,1—1	0,27	0,26	1,9	6,3	7,2	—	„	2,6—3,2	40,8
2	—	0,5—0,8	0,2—0,36	2,5	7	3	—	„	1,56	10,4
2	—	—	—	3	7,4	7,9	—	„	4,69	47
1	0,44	—	—	2,9	5,8	6,5	—	—	следы	следы
1,5	—	—	—	—	2	13,6	—	—	2,34	33,8
5	—	—	—	—	?	—	0,005—0,011	—	1,3	26
—	—	—	—	?	?	—	следы	—	0,78	10,4
—	—	—	—	—	до 6,4	—	?	—	1,3	3,1
до 3,24	—	—	—	—	?	—	?	—	10,4	18,2
до 3,5	—	—	—	—	—	до 11	—	—	—	—
0,24	0,10	—	—	—	—	3,1	—	—	—	—
0,25	0,30	—	—	—	—	?	—	—	—	—
0,30	0,40	0,18	—	0,15	—	4,05	—	—	—	—
0,72	—	—	—	—	—	?	—	—	—	—
1,0	0,03	—	—	—	—	5—6	—	—	—	—
2,57	0,12	0,45	0,33	—	—	11,66	—	—	—	—
8—9	0,3	—	—	—	—	6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0,04	—	—	12,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	10,79	—	—	—	—
следы	0,03	1,17	следы	—	—	?	—	—	—	—

⁷ В среднем Cu 1,80%.

⁸ „ серных колчеданах — следы.

⁹ As до 0,006%.

¹⁰ Содержится еще Bi — 0,37%, следы Ni и Co.

¹¹ „ „ до 0,02%.

тать, что в огарке останется тем больше серы, чем больше в колчедане меди, цинка, свинца, кальция, магния и бария.

Каждый процент этих элементов, находящихся в колчедане, удерживает следующие количества серы: медь — 0,5%; цинк — 0,48%; свинец — 0,15%; кальций — 0,8%; магний — 1,3% и барий — 0,24%. При испытании колчеданов на полезную серу следует из общей определенной анализом серы вычесть ту, которая связана с указанными элементами.

Влажность колчедана определяется высушиванием измельченного колчедана при 105° до постоянного веса.

Серу в колчедане определяют обычно по способу Лунге — окислением серы колчедана царской водкой до H_2SO_4 , которую переводят в $BaSO_4$ посредством $BaCl_2$.

Около 0,5 г тщательно истертого в агатовой ступке серного колчедана и просеянного через мелкое сито обливают в конической колбе 10 куб. см смеси, состоящей из 3 об. HNO_3 (уд. в. 1,4) с 1 об. дымящей соляной кислоты. В случае выделения свободной серы последнюю окисляют прибавлением нескольких кусочков $KClO_3$. По окончании реакции, что характеризуется исчезновением серых кусочков колчедана и желтых крупинок серы, выпаривают содержание колбы досуха, прибавляют 5 куб. см соляной кислоты и 100 куб. см горячей воды и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой, а фильтрат и промывные воды собирают вместе и обрабатывают их небольшим избытком аммиака при нагревании жидкости в течение 10—15 минут до 60—70°. Осадок, состоящий из гидрата окиси железа, отфильтровывают, промывают водой, а к фильтрату и промывным жидкостям, собранным вместе, после подкисления соляной кислотой и нагревания до кипения, медленно прибавляют кипящий 10-процентный раствор $BaCl_2$ (около 20 куб. см). Образовавшемуся $BaSO_4$ дают осесть и примерно через 1/2 часа декантируют, сливают жидкость через беззольный фильтр. Осадок $BaSO_4$ обливают горячей водой (около 100 куб. см), снова декантируют, повторяя эту операцию 3—4 раза, после чего осадок $BaSO_4$ смывают на фильтр, высушивают, прокаливают в тигле и взвешивают. Осадок должен обладать вполне белым цветом и не спекаться.

1 часть $BaSO_4$ соответствует 0,13735 частям S.

После первого фильтрования осадок на фильтре содержит кроме SiO_2 и силикатов еще сернистые соли свинца, кальция и проч. Этой связанной серной кислотой пренебрегают.

Часть серы в колчедане находится в виде сульфатов; некоторые из этих сульфатов не диссоциируют при процессе обжига колчедана. Определяя S по способу Лунге, мы определяем и часть серы, находящуюся в виде сульфатов. Поэтому нередко определяют „полезную серу“, т. е. лишь ту серу, которая способна при процессе обжига окисляться до SO_2 или до SO_3 .

По способу Несзко для определения полезной серы серный колчедан сжигают в кварцевой трубке в струе кислорода и выделяющийся SO_2 поглощают раствором соды, в котором определяют SO_2 титрованием.

Мышьяк определяют по способу Рейха (Reich) и Мак-Кая (Mac-Cay). Навеску колчедана (0,5 г) растворяют в крепкой азотной кислоте в фарфоровом тигле. После удаления большей части кислоты нагреванием к остатку прибавляют 4 г соды, выпаривают содержимое тигля на песчаной бане досуха и сплавляют в том же тигле с 4 г $NaNO_3$. Сплав растворяют в горячей воде и затем фильтруют. К фильтрату прибавляют небольшое количество HNO_3 , удаляют кипячением уголекислоту, прибавляют несколько капель метилоранжа, затем несколько куб. см раствора $AgNO_3$ и точно

нейтрализуют разбавленным раствором аммиака. Образовавшийся Ag_3AsO_4 отфильтровывают, промывают и растворяют в слабой HNO_3 , после чего раствор титруют роданистым аммонием для определения Ag. Одна весовая часть Ag соответствует 0,231615 г As.

Медь рекомендуется определять по способу В. Иванова. Навеску тщательно измельченного и высушенного колчедана (3 г) смешивают с равным по весу количеством порошкообразного железа. Смесь помещают в тонкостенную запаянную с одного конца трубочку длиной около 7 см и диаметром в 1 см. Сверху помещают еще слой Fe около 1 мм, уплотняют содержимое трубочки постукиванием и вводят по стенке внутрь трубки до конца ее толстую полированную проволоку и вновь также постепенно извлекают ее, стараясь не засыпать образовавшийся канал. Трубочку осторожно (особенно вначале) нагревают на газовой горелке до темнокрасного каления в течение примерно двух минут, а затем, не давая остыть, опускают ее в коническую колбочку (объемом 250 куб. см) и обрызгивают из промывалки ее поверхность несколькими каплями воды для того, чтобы вся поверхность трубки потрескалась. Для предотвращения выбрасывания с парами воды частичек смеси отверстие колбочки при этой операции следует закрыть часовым стеклышком.

Растрескавшуюся трубку слабым встряхиванием колбочки разбивают на мелкие части и наливают в колбочку около 50 куб. см соляной кислоты уд. веса 1,16. Как только бурная реакция, сопровождающаяся выделением H_2S , несколько утихнет, колбочку помещают на водяную баню и оставляют там до полного растворения железа, что происходит не более как в полчаса. По растворении жидкость разбавляют двойным количеством воды и пропускают сильную струю сероводорода. Осевшую сернистую медь со всеми примесями (песком и стеклом) отфильтровывают, промывают, растворяют в азотной кислоте и медь определяют иодометрическим методом. Или же промытую сернистую медь переносят в фарфоровый тигель и, осторожно высушив, прокаливают до удаления всей серы. Осадок (CuO и примеси) растворяют в азотной кислоте при нагревании, раствор разбавляют водою, прибавляют избыток аммиака и отфильтровывают во взвешенную платиновую чашку, в которой медь определяют электролизом.

Газы металлургических печей.

При обжиге сернистых руд (цинковой обманки и медистых колчеданов) с целью получения из них цинка и меди, выделяющиеся обжиговые газы содержат SO_2 , который перерабатывают на серную кислоту.

По количеству изготавливаемой серной кислоты в большинстве стран первое место, как сырью для получения H_2SO_4 , принадлежит серному колчедану, второе — газам металлургических печей.

В 1918 году в Соед. Штатах из газов металлургических печей было выработано 1 800 000 т серной кислоты (считая на 50° Bé), что составляет 24,2% от всей выработки серной кислоты в указанном году. Из этого количества 16,1% приходится на кислоту, изготовленную путем обжига цинковой обманки (ZnS) и 8,1% — из газов ватер-жакетных и других печей для выплавки меди. В 1920 году из газов металлургических печей было выработано 28% от всей продукции. При этом из цинковой обманки было выработано 16% и из газов ватер-жакетных печей — 12%. Следовательно в Соед. Штатах четвертая

часть серной кислоты добывается из газов металлургических печей на металлургических заводах.

Большое количество серной кислоты из газов металлургических печей добывается также и в других странах: в Бельгии, Германии, Англии и во Франции. Так например в Германии в 1913 году было переработано 573 000 *т* цинковой обманки и получено из нее более 350 000 *т* серной кислоты (считая на моногидрат). В Бельгии из цинковой обманки добывают в среднем около 60% серной кислоты от всей выработки.

В Англии из газов металлургических печей было выработано в 1924 году 27% от всей серной кислоты (23% из цинковой обманки и 4% — из газов медеплавильных печей), в 1925 году — 28,6% (23% из цинковой обманки и 5,6% из газов медеплавильных печей).

В СССР производство серной кислоты из газов металлургических печей относительно невелико и составляет примерно около 5% от всей выработки. Из этого количества около 3% приходится на долю кислоты, полученной из газов ватер-жакетных печей, и остальное на кислоту, полученную из цинковой обманки. В СССР серная кислота из газов медеплавильных печей стала вырабатываться в самое последнее время. В настоящее время функционирует лишь один завод на Урале (Полевской завод). Из цинковой обманки серная кислота изготавливается у нас давно (Кавказ, Алагирский завод).

При утилизации всех газов медеплавильных печей, находящихся в СССР, возможно получить колоссальное количество серной кислоты. Например в 1916 году только на трех крупных медеплавильных заводах Урала было переплавлено 526 500 *т* медной руды с содержанием серы в ней около 197 300 *т*. Из этого количества серы при утилизации ее в 80% можно было бы получить около 484 000 *т* серной кислоты в моногидрате или почти в два раза больше того количества, которое было выработано на всех наших сернокислотных заводах в том же 1916 году.

На каждую тонну выплавленной меди получается такое количество сернистого газа, которое может дать более 50 *т* серной кислоты в моногидрате. В 1925/26 году в СССР было выплавлено 10 777 *т* меди¹. При этом можно было бы получить более полумиллиона *т* серной кислоты (100%-ной). В том же году из колчеданов было получено около 160 000 *т* серной кислоты, т. е. менее чем в три раза того количества, которое могло бы быть получено из дарового сернистого газа, выделяющегося из печей для выплавки меди.

Начало работы серной кислоты из газов медеплавильных печей у нас уже положено, и в дальнейшем намечается постройка мощных

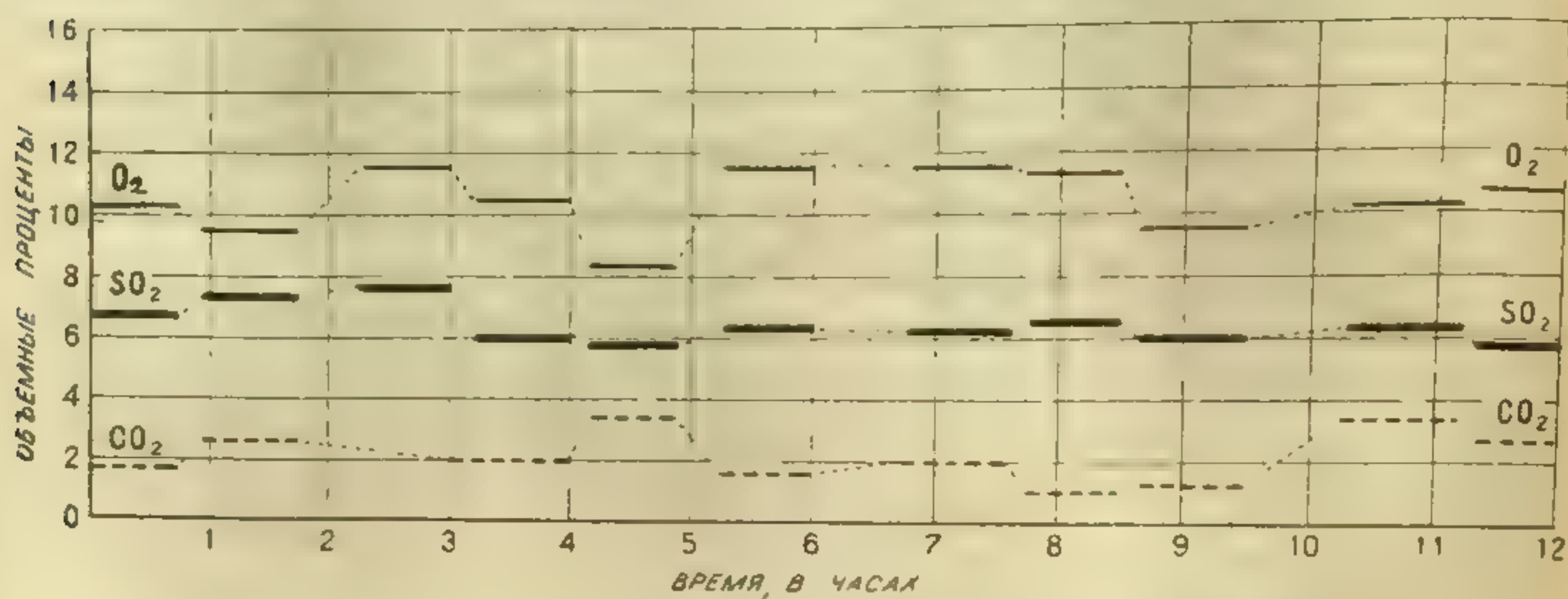
¹ Или было добыто 397 000 *т* медной руды.

заводов. Сооружение таких заводов будет иметь не только экономическое, но и гигиеническое значение, так как свободно выпускаемые в атмосферу газы медеплавильных печей крайне пагубно влияют на людей, животных и растительность. Последняя на таких заводах на громадной площади радиусом в несколько километров совершенно отсутствует. Развитие производства серной кислоты из газов медеплавильных печей, например на Урале, задерживалось главным образом условиями транспорта. Перевозка серной кислоты с Урала в потребляющие районы (центральную часть СССР) дорога; несмотря на дешевую серную кислоту, полученную из дарового SO_2 , перевозка ее выгодна и возможна лишь на определенное расстояние.

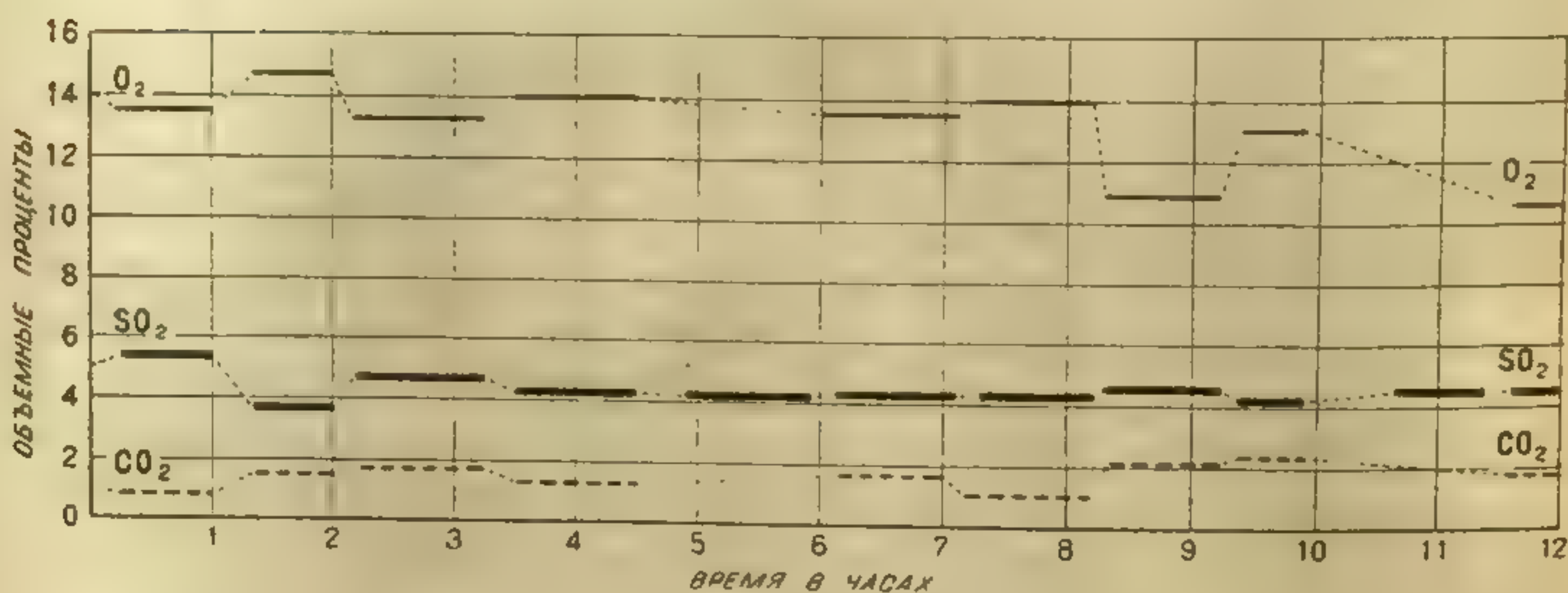
Крайне интересна проблема получения из газов металлургических печей, содержащих SO_2 , элементарной серы, транспорт которой в районы потребления серной кислоты дешев. К сожалению эта проблема, над разрешением которой работают уже несколько лет, еще окончательно не разрешена. При окислительной пиритной плавке в шахтных печах, при соблюдении некоторых условий, можно получить газы, содержащие от 5 до 8% SO_2 (около 6—8% кислорода) и от 2 до 3 $\frac{1}{2}$ % CO_2 (остальное азот). Этот газ (если не считать CO_2) весьма близко подходит к составу газа, получаемого при сжигании серного колчедана, и может быть переработан на серную кислоту камерным или контактным способом. То же самое относится и к газам, полученным при бессемеровании медного штейна. При разбавлении этих газов воздухом можно получить газы, содержащие около 7—8,8% SO_2 , 9—9,7% O и 81—82% N, что также делает их вполне пригодными для изготовления серной кислоты. При обжиге сернистых медных руд и медных штейнов также получают газы, пригодные для фабрикации серной кислоты. На диаграмме (фиг. 12) дана кривая колебания в составе газов ватер-жакетной печи перед пыльной камерой одного из заводов СССР. Как видно из диаграммы, которая дана для периода в 12 часов, колебания в составе газа незначительны и составляют: для SO_2 — от 5,8 до 7,8%, для кислорода — от 8,2 до 11,8% и для CO_2 — от 1 до 3,7%. На фиг. 13 дана диаграмма колебания в составе газа той же ватер-жакетной печи после пыльной камеры за тот же промежуток времени. Состав газа здесь несколько иной, а именно: SO_2 — от 3,8 до 5,7%, кислорода — от 10,8 до 14,7%, CO_2 — от 0,8 до 2,2%. Увеличение кислорода и, наоборот, понижение содержания сернистого газа и CO_2 объясняется присосом воздуха в пыльной камере. При применении совершенных электрических пыльных камер присос воздуха не будет иметь места и состав газа будет отвечать диаграмме, изображенной на фиг. 12. Как видно из диаграммы, колебания в составе газа невелики. Этот газ с успехом может применяться для фабрикации серной кислоты как камерным, так и контактным

способом. Колебания температуры газа также невелики. Средняя температура газа после пыльной камеры составляет $300-400^{\circ}$.

Для переработки газов медеплавильных печей в Германии в последние годы с успехом применяют башенную систему Петерсена (см. ниже).



Фиг. 12.



Фиг. 13.

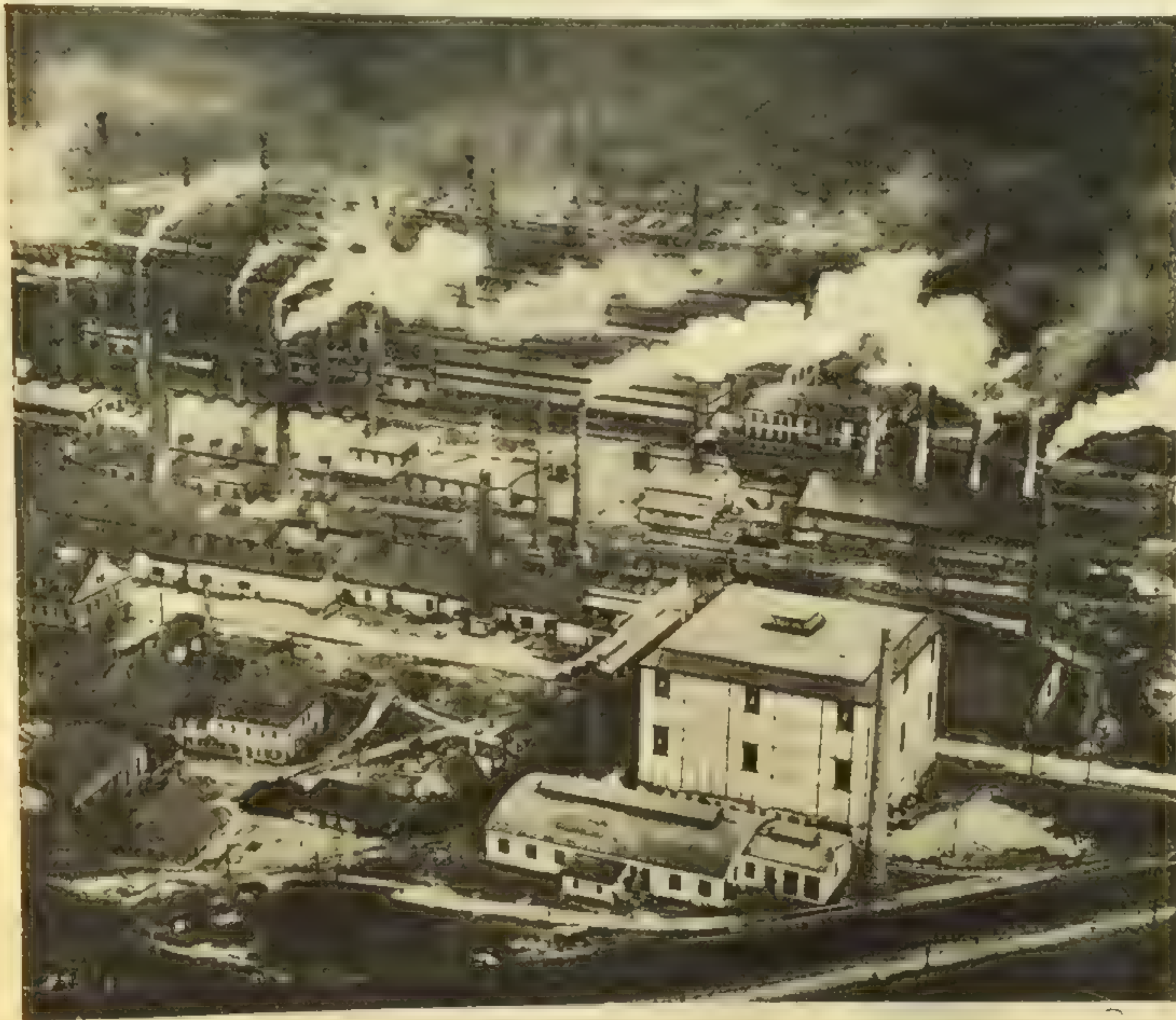
На фиг. 14 дана фотография крупного металлургического завода в Германии (Мансфельд), на котором газы металлургических медеплавильных печей перерабатывают в серную кислоту. На переднем плане видно высокое здание сернокислотных камер Фальдинга.

Цинковая обманка. Получение SO₂ из цинковой обманки основано на следующей реакции: $\text{ZnS} + 3 \text{O} = \text{ZnO} + \text{SO}_2$.

Полученная при этом окись цинка перерабатывается на цинк. Химически чистая цинковая обманка (ZnS) содержит 32,9% S и 67,1% Zn. Природная цинковая обманка содержит в среднем от 21 до 30% серы, остальное приходится на цинк (около 22—40%) и на примеси, состоящие из соединений Fe, Cu, Mn, Si, Pb, Mg, As, Cd и др. элементов.

Месторождения цинковой обманки находятся в Силезии, Вестфалии, в Рейнской провинции, в Саксонии, в Австрии, Бельгии, Уэльсе, на острове Мэн (Ирландское море), в Испании, Италии, во Франции, в Китае, в Соединенных Штатах и в СССР (Кавказ).

Состав природной цинковой обманки (из Рейнской провинции) следующий: S — от 21 до 30,2%; Zn из ZnS — от 22,7 до 34,5%; Zn в дру-



Фиг. 14.

гих соединениях — от 4,7 до 6,7%; Fe — от 2,06 до 16%; породы — от 21 до 39%.

Состав цинковой обманки некоторых наиболее интересных месторождений дан в нижеследующей таблице (в процентах) (см. стр. 60).

Цинковая обманка (концентрат) из Пенсильвании (Соед. Штаты) содержит от 32,7 до 33% серы, около 66—67% Zn, 0,3—0,4% Fe и около 0,34% Co. Мышьяк в цинковой обманке или совсем отсутствует или встречается в незначительном количестве.

Наибольшее количество цинковой обманки добывается в Польше, в Германии и в Австралии. Из переработанных в 1924 году в Гер-

Месторождения	S	Zn	Fe	Mn	Pb	Cu	Cd	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
Рейнская ¹	23,9	46,0	8,2	0,25	0,35	0,05	0,02	0,6	1,9	18,3
Силезская	26,0	43,0	4,7	—	—	—	следы	0,65	0,5	25,0
Китайская ²	30,0	49,3	3,8	0,3	6,5	0,6	0,4	0,5	1,1	5,9
Канадская	26,5	50,6	6,9	—	2,5	0,5	0,1	—	0,2	4,9
Австралийская ³	23—24	28—38	5,8—6,7	1,4—1,7	13—32	0,1—0,15	—	1,2—1,5	—	5,3—6,4
Алжирская ⁴	27,5	51,5	—	—	1,8	—	—	—	0,7	—

мании 92 387 *т* цинковой обманки приходится на долю германской 29 510 *т*, испанской — 21 099 *т*, итальянской — 13 291 *т*, бельгийской — 13 117 *т*, австралийской — 7 880 *т*, польской — 6 432 *т* и китайской 1 058 *т*.

В Германии в 1922 г. из цинковой обманки было выработано 32 000 *т* серной кислоты, в 1924 г. — 41 400 *т*. В Польше, которой принадлежат крупные месторождения в Силезии, выработано из цинковой обманки в 1924 году 156 000 *т* моногидрата серной кислоты.

В СССР месторождения ZnS находятся на Кавказе (близ селения Алагир и г. Эльбрус) и в Приморской области. Добыча цинковой обманки в Алагирском месторождении в 1925/26 году (за 12 месяцев) составляла 32 210 *т*.

При обжиге цинковой обманки получающийся SO₂ является побочным продуктом, в то время как главнейшим продуктом является твердый продукт обжига ZnO. Сернокислотные заводы, работающие на SO₂, полученном из ZnS, обычно строятся при металлургических заводах; SO₂ перерабатывается на H₂SO₄, а ZnO — на цинк.

Кроме цинковой обманки, как сырья для сернокислотной промышленности, применяются так называемые полиметаллические руды, содержащие совместно цинк, свинец и серебро в форме сернистых соединений. У нас известны Риддеровские, Садонские, Кочкарские, Карпушинские и некоторые другие месторождения полиметаллических руд. Переработка этих руд с целью получения из них сернистого газа несколько затруднительна, но тем не менее возможна. На

¹ Содержится кроме указанных элементов: As — 0,01%; MgO — 0,4% и Sb — 0,05%.

² Содержится еще 0,01% — Ag; 0,03% — Sb.

³ Серебра содержится до 0,04%.

⁴ Кроме указанных элементов содержится: MgO — 0,31%; BaO — 1,15%.

западно-европейских заводах и в особенности в Америке большое количество серной кислоты изготовляют как побочный продукт при переработке полиметаллических (свинцово-цинковых) руд.

Анализ цинковой обманки. Серу определяют следующим способом. Тонко измельченную навеску ZnS (0,625 г) сплавляют с 6—8 г перекиси натрия, сперва на слабом огне, а затем усиливают его до получения совершенно жидкой массы. Тигель охлаждают и обливают его с содержимым в стакане холодной водой. Жидкость сливают (не фильтруя) в мерную колбочку (250 куб. см) и, добавив ее водой до черты, взбалтывают, отфильтровывают 200 куб. см через сухой фильтр. В присутствии метилоранжа нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют ее некоторый избыток (2—3 куб. см), кипятят жидкость до удаления запаха хлора и прибавляют кипящий раствор $BaCl_2$. Образовавшийся $BaSO_4$ определяют так же, как и при анализе колчедана.

Nitchie рекомендует определять в цинковой обманке полезную серу нагреванием обманки до $1000^\circ C$, при окислении током воздуха. SO_2 улавливается нормальным раствором $NaOH$, избыток которого оттитровывают H_2SO_4 .

Для нагревания обманки применяют электрическую печь. Этот анализ выполняется в течение 10 минут.

Анализ ZnS на Zn делают по Галлетти-Фальбергу или же по Шаффнеру. Иногда определяют Pb , Ca , Ba , As и Fe , содержание которых в общей сложности достигает 20—25%.

Для сернокислотных заводов определение Zn в обманке не имеет значения, ибо ZnO перерабатывается на металлургических заводах.

Сера.

Для получения серной кислоты, кроме серного колчедана и газов металлургических печей, применяют также и серу. До предложения бр. Перре (1835 год) сжигать серный колчедан сера являлась единственным сырьем для получения серной кислоты. В настоящее время сера для фабрикации серной кислоты применяется лишь в тех странах, в коих имеются мощные и доступные залежи ее. В СССР также имеются мощные месторождения серы; к эксплуатации одного из них (Кара-Кумская степь) уже приступлено. Это месторождение находится вдали от железной дороги и потребляющих серную кислоту центров.

Поэтому в СССР сера не является сырьем для получения серной кислоты, и нет ни одного завода, изготовляющего серную кислоту из серы. Большое количество серы для фабрикации серной кислоты расходуется в Соед. Штатах, ибо там имеются мощные месторождения серы (Луизиана). В Соед. Штатах в 1917 году из серы было выработано 2 250 000 т серной кислоты (считая на $50^\circ Be$), или 32,6% от всей выработки серной кислоты в указанном году; в 1918 году — 3 580 000 т, или 48% от всей продукции; в 1924 году — 45%.

Сера применяется не только для производства серной кислоты; она идет для фабрикации сероуглерода, для вулканизации каучука, для производства пороха, для получения гидросульфита, для меди-

цинских целей, для борьбы с вредителями растений, в частности для осыпки виноградных лоз с целью защиты их от болезней и пр. В САСШ на последнюю цель расходуют громадные количества серы (напр. в 1928 г. 280 000 т, или около 20% от общего потребления серы в стране).

В последние годы в Америке серу стали применять для целей удобрения. Именно предварительно измельченную серу вводят в почву вместе с измельченным фосфоритом. Под влиянием бактерий почвы и кислорода воздуха сера окисляется в серную кислоту и, реагируя с фосфоритом, переводит находящуюся в нем в нерастворимой форме фосфорную кислоту в растворимую, т. е. в почве мы как бы имеем организованный природой суперфосфатный завод.

В СССР для целей промышленности, медицины и сельского хозяйства применяется главным образом привозная сера, которая поступает к нам из-за границы в виде сырой серы и перерабатывается на заводах, находящихся в портовых городах, на литрованную серу или серный цвет.

Сера встречается в природе преимущественно в виде сернистых и сернокислых соединений: серного колчедана (FeS_2), цинковой обманки (ZnS), медного блеска (Cu_2S), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), барита или тяжелого шпата (BaSO_4), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), тенардита (Na_2SO_4) и пр. В меньших количествах встречается самородная сера и сравнительно в незначительном в виде газов (SO_2 и H_2S) и в органических соединениях. В свободном виде сера встречается в некоторых бактериях и в водорослях.

Для получения серы в настоящее время служит почти исключительно сырая самородная сера, из которой и получают продажную серу. Несмотря на нахождение во многих странах мощных месторождений перечисленных выше сернистых и сернокислых соединений, сера, заключающаяся в них, почти не добывается, ибо процесс добывания дорог, а месторождения самородной серы вполне обеспечивают требования промышленности на этот вид сырья.

Для тех стран, которые не имеют собственных месторождений серы, оказалось выгоднее пользоваться привозной серой, чем производить ее добычу из сернистых или сернокислых соединений.

Часть серы, крайне незначительная, добывается из газоочистительной массы, получаемой на заводах, изготовляющих светильный газ из каменного угля.

В газоочистительной массе содержится от 20 до 40% S. Кроме этих источников серы, в тех странах, где еще эксплуатируется способ получения соды, предложенный Лебланом из Na_2SO_4 , сера добывается из содовых остатков, содержащих сернистый кальций (CaS). По этим двум способам сера, по сравнению с самородной серой до-

бывается в незначительных количествах. В Германии небольшое количество серы добывалось из гипса, в Швеции — из колчеданов.

Самородная сера никогда не встречается в чистом виде. Она обычно содержит лишь от 10 до 80% S. Остальное приходится на примеси, состоящие из различных пород. Нередко сера сопровождается гипсом, каменной солью, глиной, песком и пр. минералами. Сера иногда содержит небольшие количества селена, сернистого мышьяка и др. соединения.

Значительные месторождения серы находятся в Америке (в штате Луизиана), в Италии (Сицилия) и в Японии. Менее значительные месторождения находятся в Калабрии и в Тоскане (Италия), в Испании, Новой Зеландии, в Калифорнии, Чили, Мексике, Перу, Аргентине и в других местах Америки.

Из азиатских месторождений известны: В Китае, на о-ве Ява, в Турции и в Средне-Азиатской части СССР. В Африке — в Египте, Тунисе и пр.

В СССР самое значительное месторождение серы находится в 220 км к северу от г. Ашхабада (б. Полтарацка—Туркменской АССР) в Кара-Кумской степи. Общий запас там серы определяется более чем в 1 миллион *т* (считая серу на 100%). Серная порода залегает в буграх в форме гнезд и линз. Среднее содержание серы в руде около 40%. Отношение руды к породе составляет 1:4. К эксплуатации этого богатейшего месторождения приступлено. Выплавку серы из серной руды производят в автоклавах при помощи пара при давлении в 5 атм. Таким путем удается извлечь до 90% серы, находящейся в руде. В качестве топлива там применяют местное растение саксаул. Сера, полученная указанным методом, очень чиста и содержит: S — от 99,84 до 99,91%; нерастворимой в сероуглероде S — от 0,002 до 0,07%; золы — от 0,003 до 0,01% и железа — от 0,002 до 0,007%.

Серная руда содержит следы As, до 0,5% TiO_2 и совершенно не содержит Se.

Вторым месторождением серы является Кхиутское месторождение на Кавказе (Дагест. АССР). Сера в руде содержится около 15—30%, остальное — порода. Запас серы в Кхиутском месторождении определяется в 83 000 *т*.

Кхиутское месторождение начало эксплуатироваться с 1877 года. До 1894 г. было добыто более 50 000 *т* руды и выплавлено 8 108 *т* серы. В настоящее время месторождение не разрабатывается.

Из других месторождений серы известны месторождения в Ферганской области, в Крыму, в Татарской Республике на берегу Волги (Сюкеевское месторождение), в Ульяновском окр. (близ Сенгилея), в Самарском окр. (Серая губа) и на Урале.

Добыча серы в довоенной России незначительна. В 1901 году добыча достигала максимума в 2490 *т* и затем постепенно падала, дойдя в 1910 году до незначительной цифры в 6 *т*.

Ввоз сырой серы в довоенную Россию составлял: в 1910 г. — 21 373 *т*, в 1913 г. — 25 804 *т*, в 1924/1925 г. — 9 234 *т*; из них 8 107 *т* из Италии. Кроме сырой серы имел место ввоз очищенной серы в виде серного цвета и литрованной серы. Так например в 1913 году было ввезено очищенной серы 4 194 *т*.

Относительно большое количество серного цвета применяется у нас для борьбы с вредителями растений. Так в 1925/26 г. для этого израсходовано 2 104 *т*, в 1926, 27 г. — 1 365 *т*.

Мировой масштаб производства серы (из сырой серы) представлен в следующей таблице (в тоннах):

Г о д ы	С т р а н ы								Мировая добыча ²
	Соед. Штаты	Италия	Япония	Испания	Чили	Франция	Австро- Венгрия		
1910	259 699	430 366	43 847	3 834	3 323	2 641	15 839 ¹		780 000
1913	516 783	386 310	59 448	7 477	6 647	659	10 561 ¹		800 000
1918	1 287 103	234 296	65 619	12 734	19 557	4 200	—		1 650 000
1922	1 365 256	167 339	34 642	13 550	12 250	64	19 400 ¹		1 630 000
1923	1 644 904	256 342	37 408	22 829	11 380	272	15 136 ²		2 000 000
1924	1 562 096	265 798	45 282	18 577	11 200	897	—		1 900 000
1925	1 887 883	259 112	33 000	17 041	897	—	—		2 200 000
1926	2 107 232	273 791	46 306	19 454	5 100	—	—		2 400 000

В эту таблицу не включена сера, полученная из содовых остатков по способу Клауса-Чанкса (Claus-Chance). В Англии количество серы, полученной этим способом, составляет от 20 000 до 30 000 *т* ежегодно.

Крайне интересна динамика добычи серы. До 1912 года по добыче серы первое место занимала Италия. В 1912 году наблюдается перелом, и первое место Италия уступает Соед. Штатам. Добыча серы в Соед. Штатах с 1914 года стала необычайно быстро расти и в настоящее время составляет почти 90% от мировой добычи.

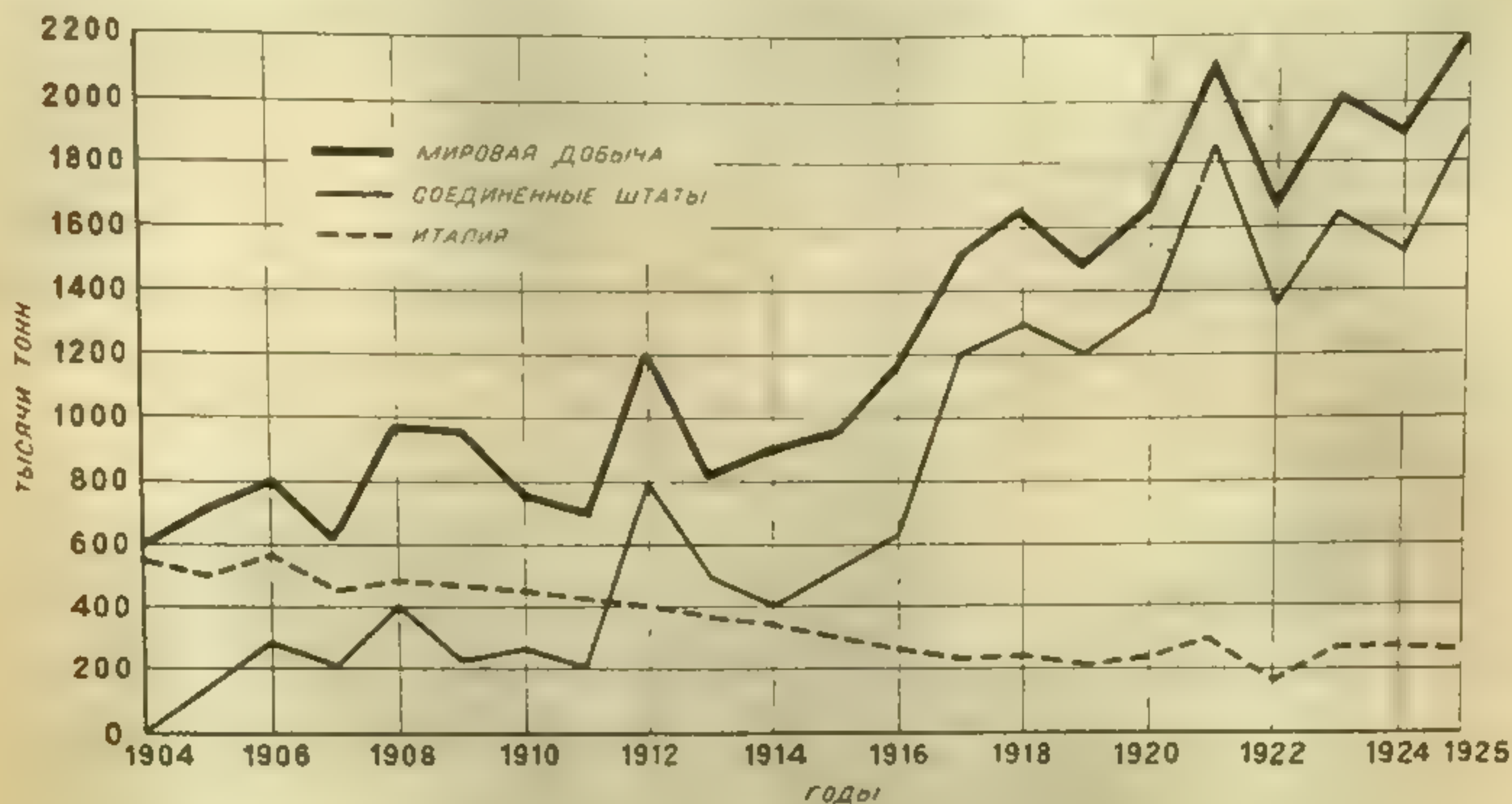
Третье место (после Италии) принадлежит Японии. Четвертое место принадлежит Испании.

На диаграмме (фиг. 15) дана динамика добычи серы в Соед. Штатах и Италии.

¹ Нерафинированная сера и руда.

² Цифры округлены.

Американская сера. В Северной Америке, в штате Луизиана, мощные залежи серы найдены на глубине 150—240 м. Под слоем



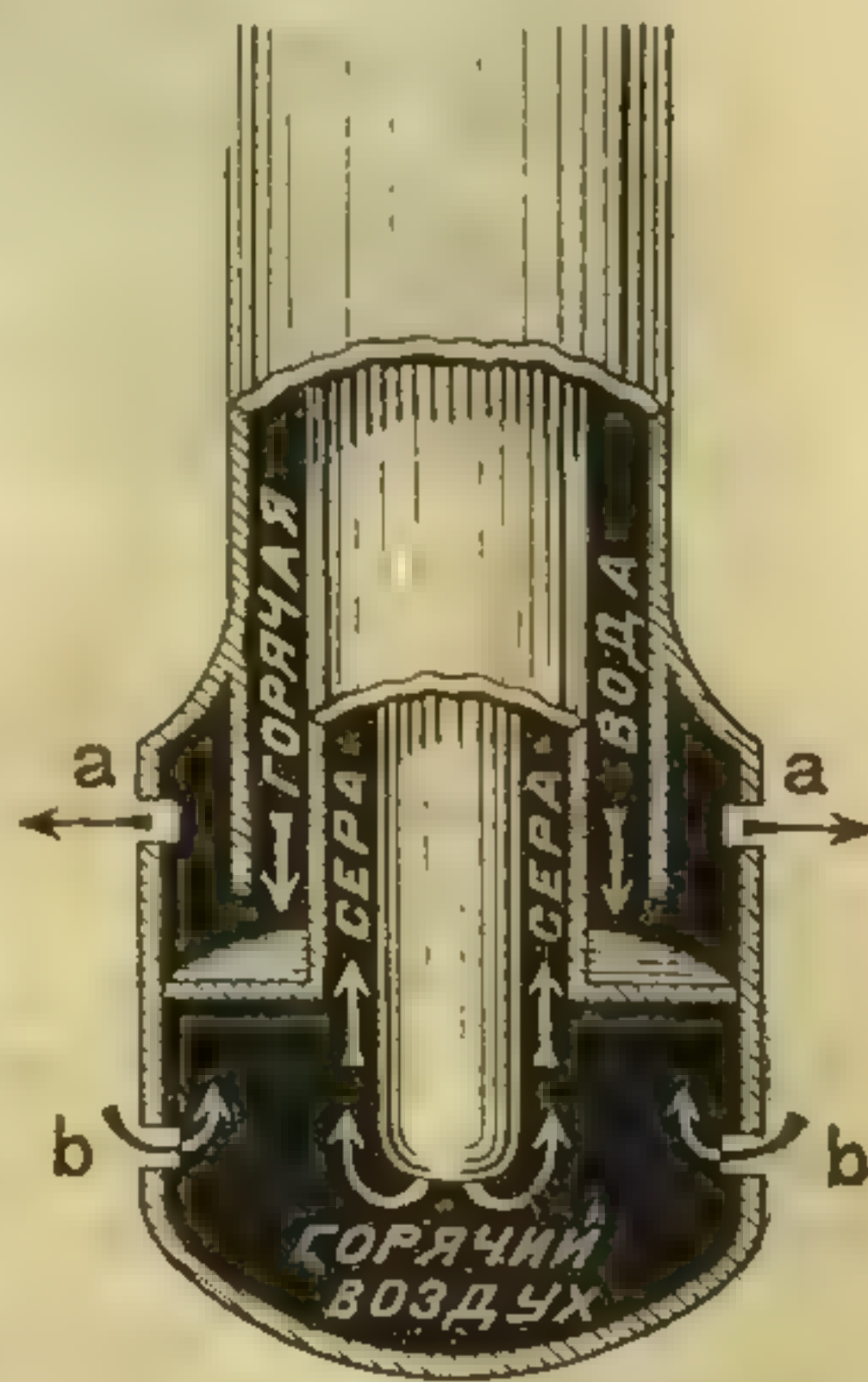
Фиг. 15.

глины, песка и известняка, залежи серы в виде пластов, достигающих 30—40 м, заполняют жерло бывшего гейзера. Под пластом серы залегает гипс. В некоторых местах мощность пласта серы достигает 70—85 м. В среднем содержание серы колеблется от 65 до 80%, но нередко встречается и совершенно чистая сера без всяких примесей.

Сера в Луизиане из недр земли добывается с помощью перегретой до 160—170°С воды, впускаемой через трубы, проложенные в земле до слоев, содержащих серу. Этот способ был предложен Фрашем (Frasch) в 1891 году и состоит в следующем.

С помощью бурения до слоев серы прокладывается железная труба, состоящая из отдельных звеньев, как это делается при бурении артезианских колодцев или же скважин для нефти.

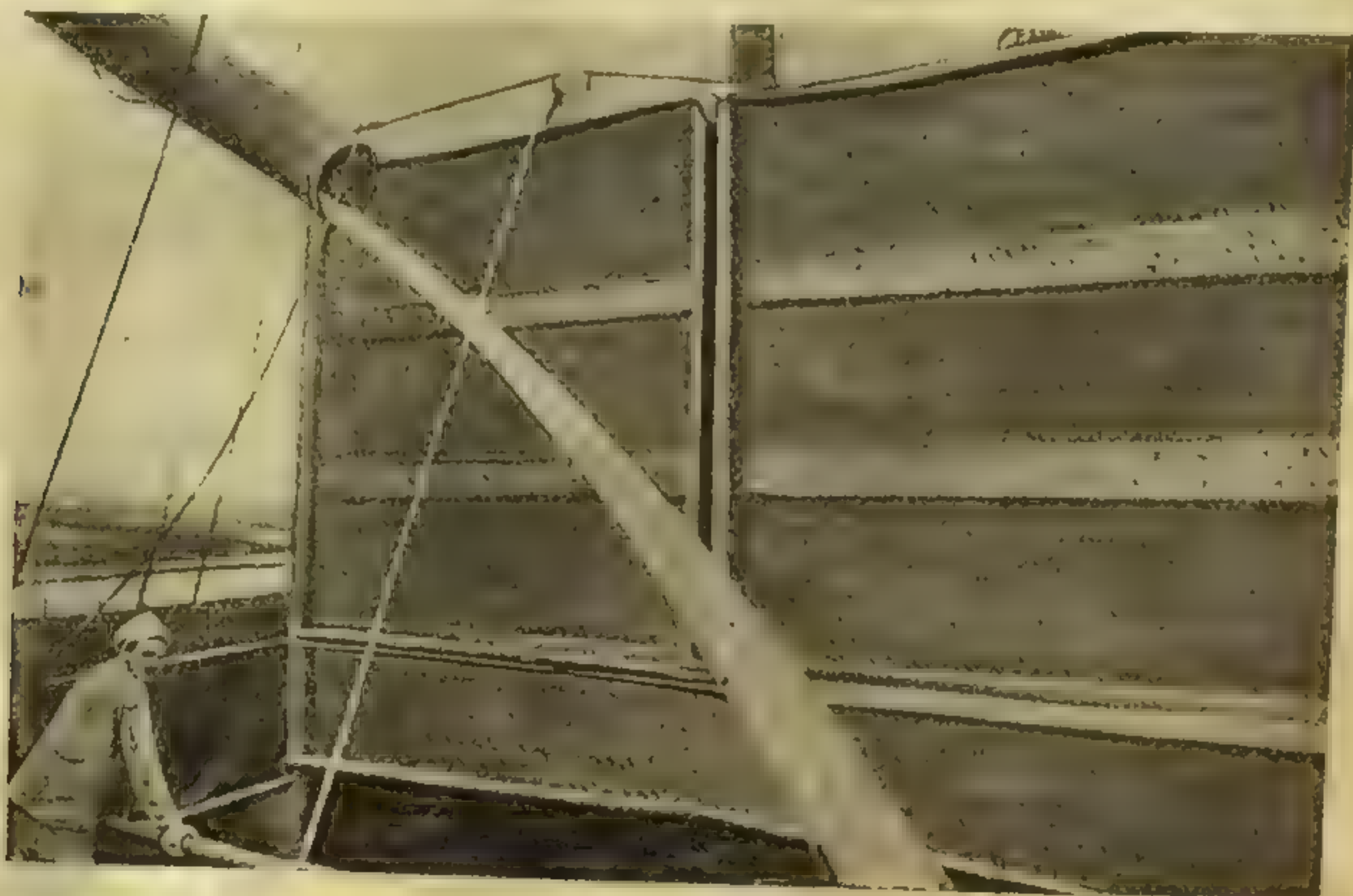
Внутри этой первой трубы (фиг. 16), имеющей диаметр 250 мм, проходит другая труба диаметром 125 мм, а внутри нее третья труба диаметром 65 мм. Все эти трубы по отношению друг к другу расположены концентрически и гальванизированы алюминием.



Фиг. 16.

В промежуток между наружной и средней трубой впускается под давлением перегретая до 170°C вода, которая, выйдя через отверстия *a*, соприкасается с серой и переводит ее в расплавленное состояние. Одновременно по третьей трубе впускается горячий сжатый воздух, который поднимает расплавленную серу вверх — между второй и средней трубой. Для входа расплавленной серы служат отверстия *b*, находящиеся на периферии закрытой снизу наружной трубы.

Выдавленная сжатым воздухом расплавленная сера, смешанная с горячей водой, собирается в гигантские сборники, представляющие собою деревянные разборные ящики; в них сера охлаждается и застывает.



Фиг. 17.

На фиг. 17 изображен громадных размеров железный резервуар с разборными стенками, в который поступает струя расплавленной серы. Последняя там застывает, образуя сплошной монолит весом от 70 000 до 150 000 *т*. Этот монолит после разборки стенок резервуара взрывают жидким воздухом или (реже) динамитом на куски, которые подвергают дроблению. На фиг. 18 представлен монолит застывшей серы. На первом плане — часть серы взорвана.

Застывание серы в резервуарах, которые занимают много места, протекает очень долго (до двух и более месяцев). В последние годы расплавленную серу из скважин пускают тонким слоем на движущуюся бесконечную стальную ленту, на которой сера застывает. Затем на эту ленту дают еще слой, получая слой нужной величины. Сера снимается в форме пленки и носит название „слоистой серы“. Этот способ дает

возможность отказаться от громоздких резервуаров и от дробления серы при помощи взрывных работ.

Буровые скважины делают друг от друга на расстоянии 50—100 м. Одна скважина в сутки выбрасывает 300—400 т серы. Продолжительность действия скважины около 1 месяца. Одна скважина дает в среднем всего 10 000—15 000 т серы. Некоторые скважины дали за все время их эксплуатации до 100 000 т.

Выплавленная по способу Фраша луизианская сера очень чиста, содержит до 99,5% S и не требует никакой рафинировки.



Фиг. 18.

До 1912 г. добыча серы в Сицилии превышала добычу в Луизиане. Начиная с 1912 г., Америка по добыче серы занимает первое место, что видно из след. данных:

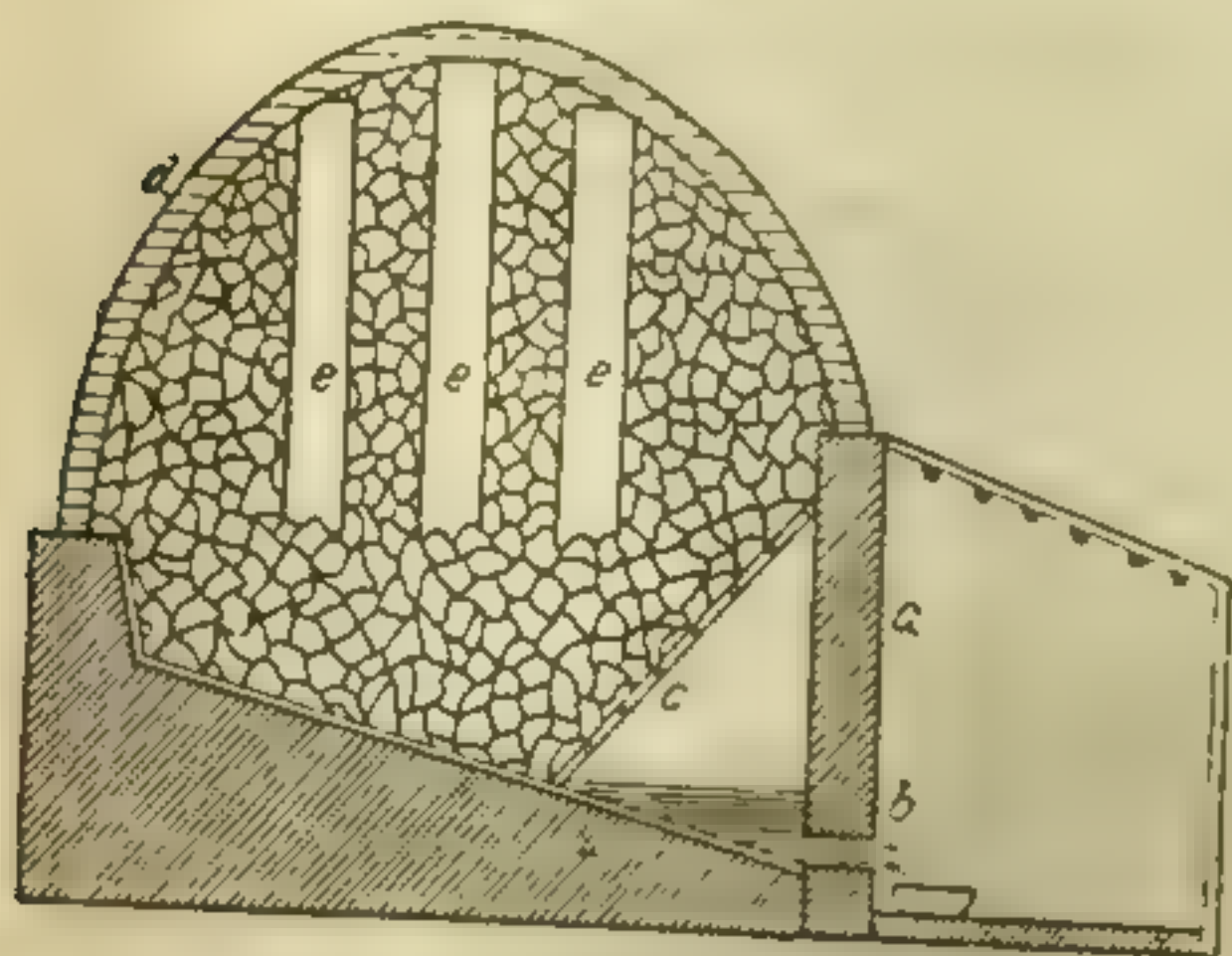
Страны	1900 г.	1905 г.	1909 г.	1917 г.	1925 г.	1926 г.
Америка	1%	26%	37%	77%	85,6%	87%
Италия	93,5%	68,5%	53%	14%	11,8%	11%
Япония	2,5%	3%	4%	6%	1,8%	1,8%
Прочие страны	4%	2,5%	6%	3%	0,8%	0,2%

Добыча серы в Луизиане увеличивается с каждым годом, в то время как добыча серы в Сицилии имеет определенную тенденцию к уменьшению. Это объясняется более низкой стоимостью добычи луизианской серы по сравнению с сицилийской. В 1918 году добыча серы только в Луизиане достигла 890 000 т, т. е. превысила мировую добычу серы в прежние годы (до 1915 г.). Всего в Америке в 1918 г. было добыто около 1 287 000 т серы, в 1927 г. — 2 111 860 и в 1928 г. — 1 975 700 т. Кроме Луизианы Соед. Штаты располагают месторождениями серы в Техасе.

Громадное количество серы Соед. Штаты экспортируют в другие страны. Например в 1924 году было вывезено нерафинированной серы 489 850 т, рафинированной и серного цвета — 2 062 т. Из вышеуказанного количества нерафинированной серы в Европу было вывезено 263 105 т, в Австралию и Нов. Зеландию — 72 233 т, в Африку — 13 259 т и в Америку (Канада, Мексика и др. республики) — 141 661 т. Из европейских стран больше всего САСШ доставляют серу во Францию

(для 1924 г. — 94 409 *m*), а затем в Германию (для того же года — 81 488 *m*). Для 1923 г. вывоз нерафинированной серы из Соед. Штатов составлял 480 108 *m*, в 1927 г. — 789 000 *m* (при добыче в 2 111 000 *m*), в 1928 г. — 675 000 *m* (при добыче в 1 975 000 *m*). Главное количество серы в САСШ потреблялось основной химической промышленностью; так например из израсходованных в 1928 г. на все виды промышленности и сельское хозяйство 1 350 000 *m* серы на основную химическую промышленность израсходовано 510 000 *m*, т. е. 38%.

Сицилийская сера. Месторождения серы в Сицилии встречаются по всему острову. Наиболее удобные для разработки пласты серы находятся в провинциях Кальтанисетта, Катанья и Джирженти. Кроме этих провинций сера находится в округах Каттолика, Ракальмута и Комитини. Толщина сероносных пластов колеблется в пределах от 3 до 30 м. Сырая руда в среднем содержит от 8 до 25% S. Однако



Фиг. 19.

нередко встречается руда с содержанием 30—40% S и сравнительно редко с 80% S. В провинции Джирженти встречается кристаллическая сера, содержащая до 90% S. Спутниками сырой серы являются битуминозный мергель, гипс и известняк. Нередко серу сопровождает поваренная соль. Руда, содержащая менее 7—8% S, считается бедной и не перерабатывается на серу, ибо в этом случае процесс неэкономичен.

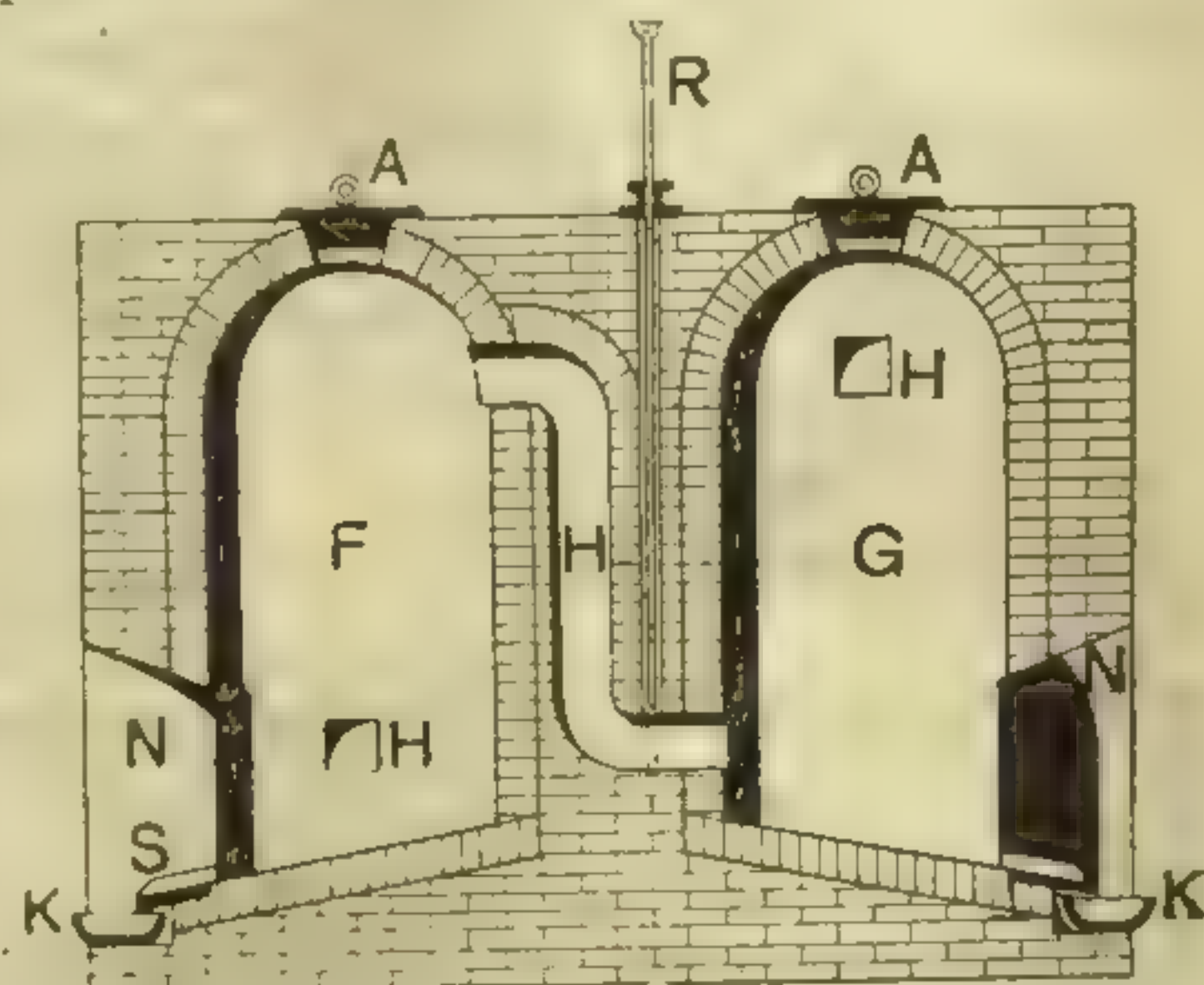
В Сицилии для выплавки серы из руды применяют два способа: по первому серу выплавляют в печах Жилля (Gill) или же в печах „калькарони“. В качестве топлива пользуются серной рудой. По второму способу серу выплавляют с помощью пара.

Добыча серы из руды в Сицилии, примерно до 60-х годов прошлого столетия, велась весьма примитивно. Серную руду обжигали в кучах; при этом много серы сгорало, образуя SO₂, который отравлял окружающую атмосферу. Позднее стали применять особые печи, носящие название „калькарони“. Такая печь, изображенная на фиг. 19, представляет собою каменное ложе с наклонным дном, окруженное каменными стенками. В это ложе загружается сырая сера содержащая руда выше боковых стенок. Куполообразный верх загруженной кучи руды покрывается слоем гипса *d*. Внутри кучи оставляются каналы *e, e* для тяги. Загруженную руду зажигают при слабом доступе воздуха. При этом часть серы (около 30—40%) сгорает, и за счет теплоты сгорания этой серы другая часть выплавляется и через дырчатую стенку *c* стекает в приемник, откуда через отверстие *b*, находящееся в стенке *a*, выливается в изложницы, вмещающие 50—60 кг серы.

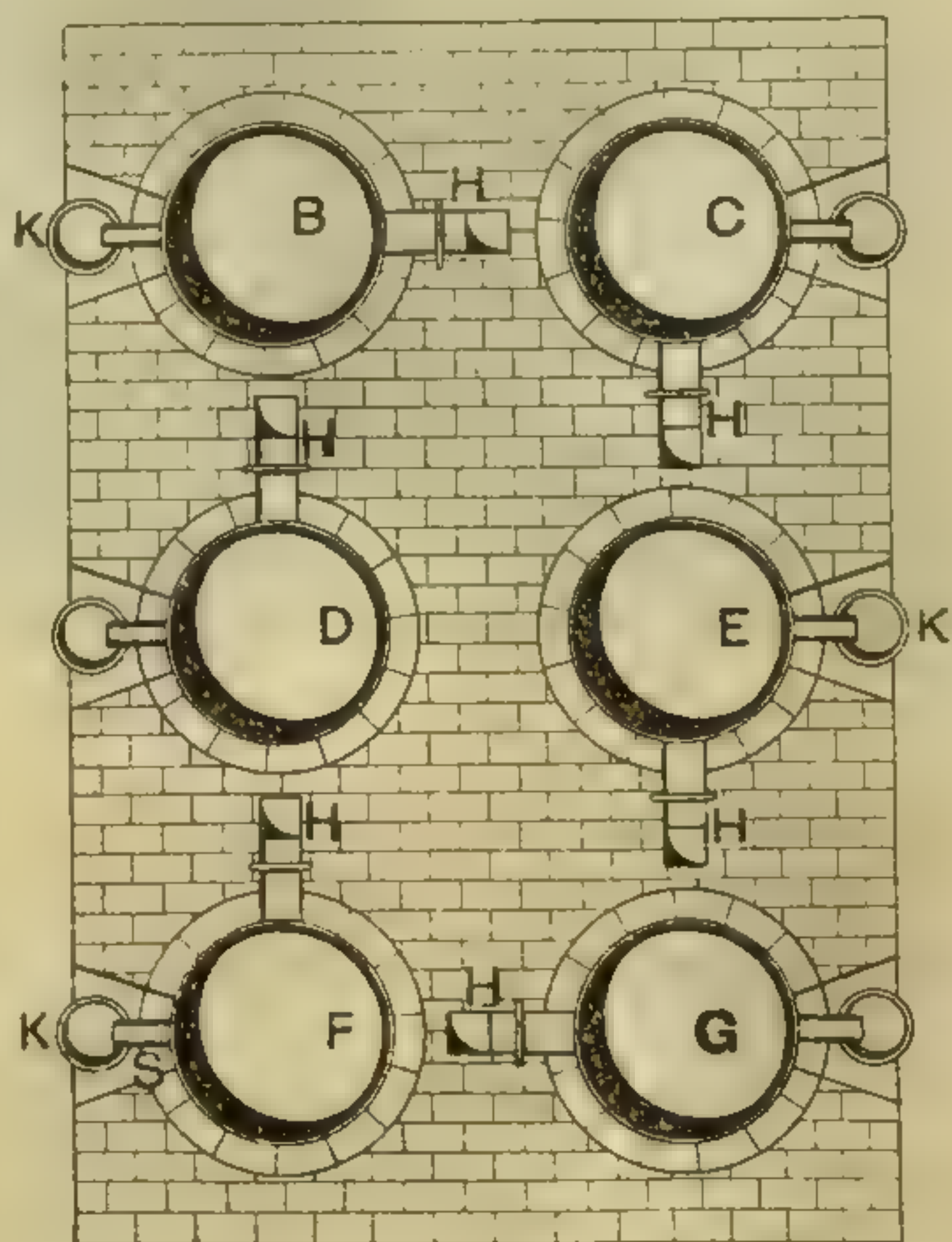
Выплавка серы в „калькарони“ неэкономична, ибо около 30—40% серы сгорает, и кроме того процесс выплавки антигигиеничен, ибо при сгорании серы образуется сернистый газ, крайне пагубно действующий на растительность и живые организмы.

С 1880 года в Сицилии постепенно вводятся печи Жилля, называемые „Fornelli“ или „Forni“, выплавка в которых производится также за счет горения части серы. Эти печи значительно экономичнее печей „калькарони“, следовательно выделяют меньше сернистого газа, и кроме того в этих печах процесс выплавки происходит непрерывно. Печь Жилля сконструирована по принципу печей Гофмана для обжига кирпича и изображена на фиг. 20 (разрез по вертикальной плоскости) и 21 (план). Печь состоит из нескольких (на чертеже их 6) цилиндрических кирпичных шахт с наклонным полом. Обыкновенно в работе находятся 4 шахты, а из двух оставшихся одна освобождается от пустой породы, а затем загружается свежей рудой, а в одной — пустая порода охлаждается воздухом. Руда загружается в шахты через отверстия А. Перед пуском одна из шахт, напр. С, разогревается сжиганием угля. Затем в шахты С, Е, G, F и D загружается серу содержащая руда; при слабом доступе воздуха руда загорается в шахте С. Горячие продукты горения из шахты С направляются через каналы Н последовательно в шахты Е, G и F, где своим теплом выплавляют из руды часть серы.

Когда процесс выплавки в шахте С закончился, включают загруженную свежей рудой следующую шахту D, зажигают руду в шахте Е и необходимый для ее горения воздух пропускают через шахту С, где



Фиг. 20.



Фиг. 21.

осталась после выплавки серы раскаленная пустая порода. Воздух, поступающий в шахту *C*, нагревается за счет горячей пустой породы, охлаждает ее и горячий поступает в шахту *E*. Когда процесс выплавки в шахте *E* закончился, включают шахту *B*, шахту *C* разгружают от пустой породы, воздух пропускают через раскаленную пустую породу, находящуюся в шахте *E*, и зажигают руду в шахте *G*. Таким путем процесс ведется непрерывно. Выплавка серы из руды хотя и совершается за счет части серы, однако вследствие непрерывности процесса и использования, с одной стороны, тепла исходящих газов, а с другой — тепла в оставшейся после выплавки пустой породе для подогревания воздуха, расход серы на выплавку не превышает 25%, от всей серы,

загруженной в виде руды в печь.

Для выключения отдельных шахт служат регистры *R*, а для выгрузки пустой породы — окна *H*, которые во время процесса плавки закладываются кирпичом. Выплавленная сера вытекает через отверстия *S* в изложницы *K*.

На фиг. 22 изображен внешний вид батареи печей Ж и Ля.

Итальянское правительство вследствие

пагубного влияния сернистого газа на окружающую растительность воспретило производить выплавку серы в печах „калькарони“ и Жилля во время цветения культурных растений. В это время печи, в которых топливом для выплавки серы служит сама сера, заключающаяся в руде, бездействуют, и выплавку производят в котлах при помощи пара под давлением 3,5—5 атм. Однако этот метод, несмотря на высокий выход серы, в местных условиях невыгоден, ибо сопряжен с расходом топлива, которое в Сицилии, являясь привозным, дорого.

Для выплавки серы с использованием пара применяют аппарат Франка или Вите.

Аппарат Вите (White) представляет собою цилиндрический, горизонтально поставленный железный котел, в котором помещается рельсовый путь. Одно из днищ котла имеет герметически закрываю-



Фиг. 22.

щуюся дверцу. В нижней части котла помещается цилиндрический приемник для серы, с краном для выпуска расплавленной серы и воды.

В этот котел вводят другой котел, несколько меньшего диаметра. Этот второй котел снабжен отверстиями и в нижней части имеет колеса, которые катятся по рельсам. В дырчатый котел загружают серную руду, вкатывают его по рельсам в котел большего диаметра и последний герметически закрывают дверкой. В котел впускают под давлением 4—5 атм. пар, который выплавляет из руды серу. Последняя вместе с конденсировавшейся водой попадает в приемник, откуда периодически выпускается. Предварительно загружаемую в дырчатый котел руду измельчают на куски небольшой величины. Порода остается в дырчатом котле, который после выплавки серы извлекают из котла, породу выгружают и в котел снова нагружают серную руду. Следовательно процесс выплавки в этих котлах происходит периодически.

При добыче серной руды часть ее получается в виде мелочи, которую не представляется возможным переплавлять в печах „калькарони“ или Жилля, ибо эта мелочь ложится плотным слоем, что препятствует прохождению через нее газов. Такую порошкообразную руду или переплавляют в чугунных котлах, что сопряжено с затратой топлива, или же мелочь брикетируют и уже в виде брикетов перерабатывают ее в описанных выше печах. Дороговизна топлива в Сицилии побуждает применять второй метод.

В прошлом столетии большая половина серы в Сицилии выплавлялась в „калькарони“. Начиная с 900-х годов, большая часть серы выплавляется в печах Жилля; на долю серы, выплавленной посредством пара, приходится незначительная часть, что видно из следующих данных:

Г о д ы	Калька- рони	Печи Ж и л л я	Выплавка паром
1891	74,5%	17%	8,5%
1895	56,3%	31%	12,7%
1909	28,7%	59,7%	около 10%

Выплавленная сицилийская сера носит название сырцевой, или комовой, сицилийской серы. Эта сера отливается в деревянные предварительно смоченные водой формы (изложницы), в которых по застывании получают брикеты весом в 50—70 кг. Комовая сера содержит от 10 до 20% примесей, состоящих из углистых и смолистых веществ, чем и объясняется сероватая окраска сырой серы. Желтая сера более чистая и содержит от 5 до 12% примесей, состоящих из

песка, известняка и углистых веществ. Нередко серу сопровождают мышьяк и селен в виде сернистых соединений. Для получения чистой серы комовую серу очищают, для чего перегоняют ее в особых печах (см. ниже).

Сицилийская желтая сера имеет следующий состав:

Серы, растворимой в CS_2	96,2	92,1	92,1	91,3	90,1	90,0	88,7
„ не растворимой в CS_2	—	—	—	1,5	2,0	2,1	1,7
Углистых примесей	0,5	1,0	1,1	0,7	1,0	1,1	1,0
Песка	1,5	2,3	2,8	3,3	2,3	2,8	5,5
Известняка и целестина	1,8	4,1	3,0	2,5	4,1	3,0	2,8
Сумма	100,0%	99,5%	99,0%	99,3%	99,5%	99,0%	99,7%

Добыча серы в Сицилии уменьшается с каждым годом. В 1900 г. было добыто 521 497 *т*, в 1905 — 456 260 *т*, в 1918 году — всего лишь 234 296 *т*. В последние годы (1923—1926 гг.) добыча серы в Сицилии стоит на одной высоте и составляет 250 000—270 000 *т* в год.

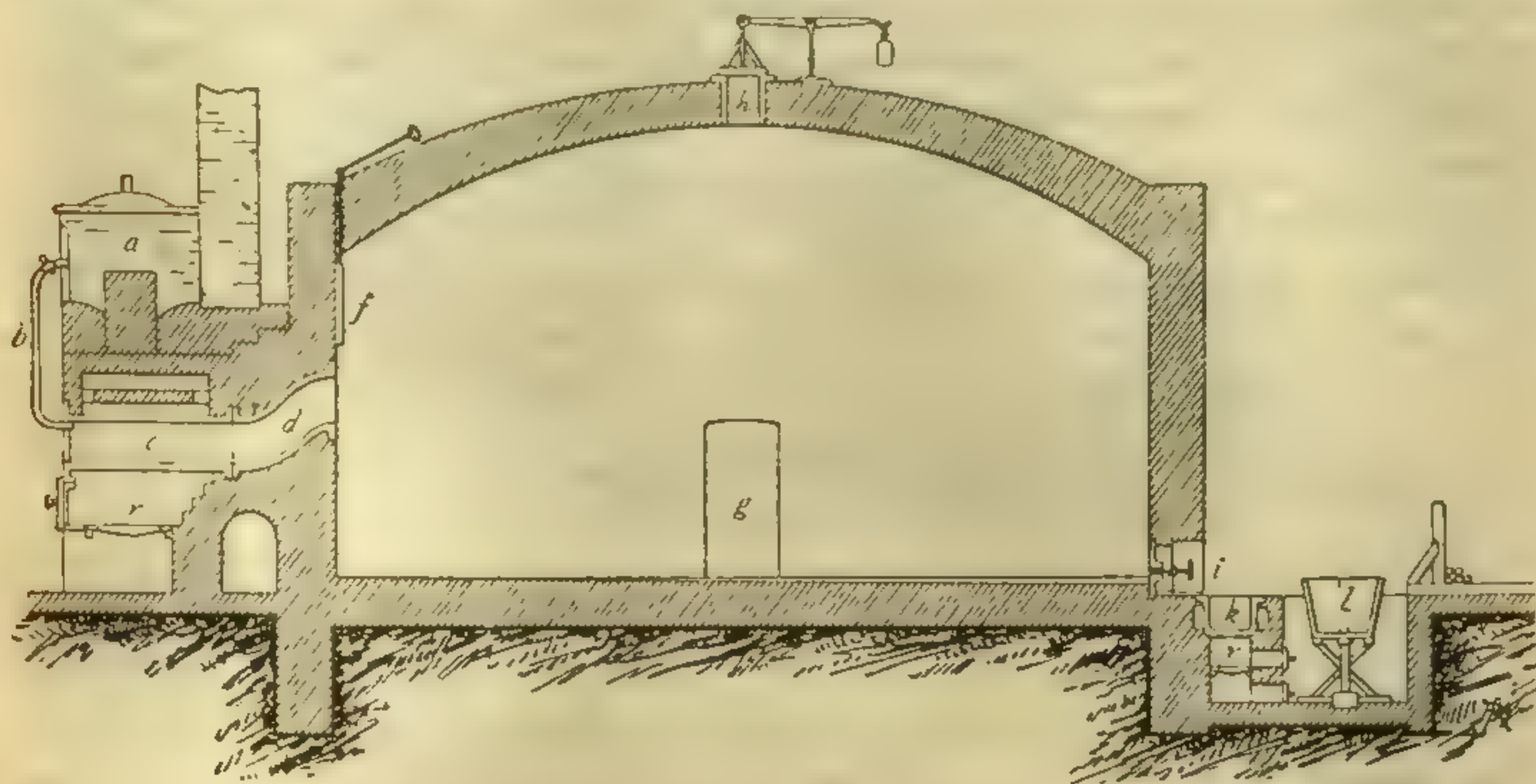
Очистка сицилийской серы. Выплавленная сырцевая, или комовая, сицилийская сера обычно очищается от сопровождающих ее примесей. Очистку сицилийской серы большей частью производят в Марселе, Антверпене и в прочих портовых городах, или же сера очищается в Палермо (портовый город Сицилии).

До 1904 г. большое количество сицилийской серы вывозилось в Соед. Штаты; затем вывоз постепенно падал, достигая в 1914 г. всего лишь 1 407 *т*, а в 1923 — 159 *т*. Главными потребителями сицилийской серы являются: Англия, Франция, Германия; Россия потребляла в период 1910—1913 гг. около 22 000—27 000 *т* неочищенной сицилийской серы ежегодно.

Общий вывоз серы из Италии в 1924 года составляет 257 106 *т*.

Сырая сера очищается сублимированием или дестилляцией. Для очистки наиболее часто применяют печь Лами (Lamy), изображенную на фиг. 23. Сырая сера расплавляется в цилиндрическом котле *a*, откуда по боковой трубке *b* направляется в чугунную горизонтально расположенную реторту *c*, снабженную топкой *r*. Трубка *d* расположена несколько выше середины котла *a*, а поэтому примеси тяжелее серы оседают на дно котла *a*. В реторте *c* помещается около 150 кг расплавленной серы. Реторта *c* соединена с кирпичной камерой *g* посредством трубы *d*. В зависимости от температуры, которая поддерживается во время процесса, будет происходить сублимация или же дестилляция серы. В первом случае температура должна быть не выше 114° С. При более высокой температуре происходит дестилляция серы.

При процессе сублимации сера получается в виде порошка, оседающего на стенки камеры *g* и носящего название серного цвета. При дистилляции сера получается в жидком виде и скапливается на дне камеры *g*, откуда через отверстие *i*, закрываемое пробкой, поступает в приемник *k*. Сера, полученная дистилляцией, носит название череновой, или литрованной, серы. Процесс получения „серного цвета“ идет медленнее процесса получения „литрованной серы“. В первом случае реторта перерабатывает две загрузки в сутки, во втором — до шести.



Фиг. 23.

Японская сера. В Японии сера добывается главным образом на острове Хокаидо, именно в провинциях Ширибенши, Ошима и в коях Итава. Серная руда содержит от 30 до 90% S. По добыче серы Япония занимает третье место в мире. Добыча серы в Японии имела до 1918 года определенную тенденцию к повышению; так например в 1895 г. было добыто всего лишь 15 557 т, в 1903 г. — 22 914 т, в 1911 г. — 50 274 т, в 1916 г. — 92 677 т, в 1917 г. добыча серы достигла 131 667 т. Однако в последние годы добыча серы снизилась, составляя в период 1923—1925 гг. от 33 до 45 000 т в год. В 1915 году было вывезено 157 940 т серы¹; главное количество экспортировалось в Австралию (63 357 т) и в Соед. Штаты (60 655 т). Японская сера содержит около 0,17% теллура, 0,06% селена, 0,01 мышьяка и следы молибдена.

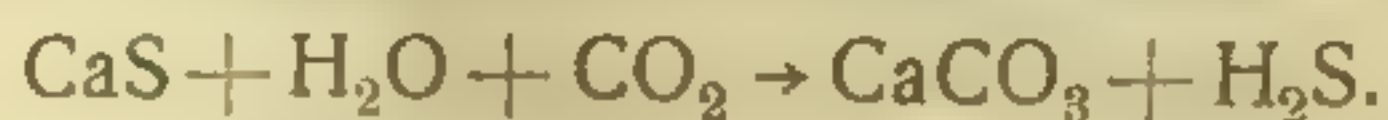
Сера из содовых остатков. При получении соды по способу Леблана (из сульфата) получается отброс производства, содержащий сернистый кальций (CaS). Процесс получения соды по Леблану (Le Blanc) совершается по уравнению: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + 2\text{CO}_2$.

После выщелачивания сырого содового плава получается отвал, содержащий от 20 до 30% CaS, около 20—28% CaCO_3 , 4—10% CaO,

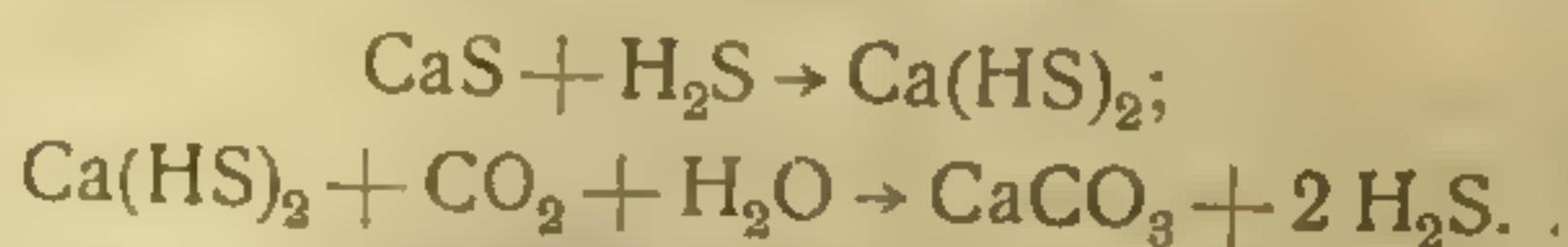
¹ Повидимому сюда вошла и сера, добытая в предыдущие годы.

6—10%, песка, небольшое количество сернистого железа (FeS), сернокислого кальция (CaSO_4) и пр. Считая на чистую серу, содовый отвал содержит от 10 до 15% S.

Сера из содовых отвалов добывается по способу Клауса-Чанкса (Claus-Chance). Отвал размешивается с водой, и полученную кашку подвергают действию CO_2 под давлением (процесс Чанкса):



Полученный газообразный сероводород содержит почти всю серу, находившуюся в содовом отвале в виде CaS . Процесс выделения H_2S совершается в батарее железных, горизонтально расположенных цилиндров, куда нагнетается CO_2 , полученная из известняка в известко-обжигательных печах ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$). Разложение CaS совершается в две фазы: образующийся в начале процесса H_2S остается связанным в массе в виде сульфидрата кальция — $\text{Ca}(\text{SH})_2$, и только при дальнейшем пропускании CO_2 сероводород выделяется в свободном виде вследствие разложения $\text{Ca}(\text{SH})_2$ углекислотой:



Для процесса разложения CaS применяют несколько цилиндрических котлов, соединенных между собою последовательно, что дает возможность, не останавливая процесса, разгружать те из них, в которых разложение доведено до конца, и загружать их свежим отвалом.

В остатке от разложения получается довольно чистый CaCO_3 , который применяется для получения соды, цемента и пр.

Полученный газ, содержащий около 33—38% H_2S , собирается в большие газгольдеры и затем перерабатывается или на SO_2 (для получения серной кислоты) или же на элементарную серу. В первом случае H_2S сжигают в избытке воздуха ($2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) и полученный SO_2 непосредственно применяют для фабрикации серной кислоты. Во втором случае сероводород пропускают через печи, наполненные окисью железа, где H_2S окисляется до S (процесс Клауса): $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Для своего осуществления указанный процесс не требует топлива, так как реакция экзотермична.

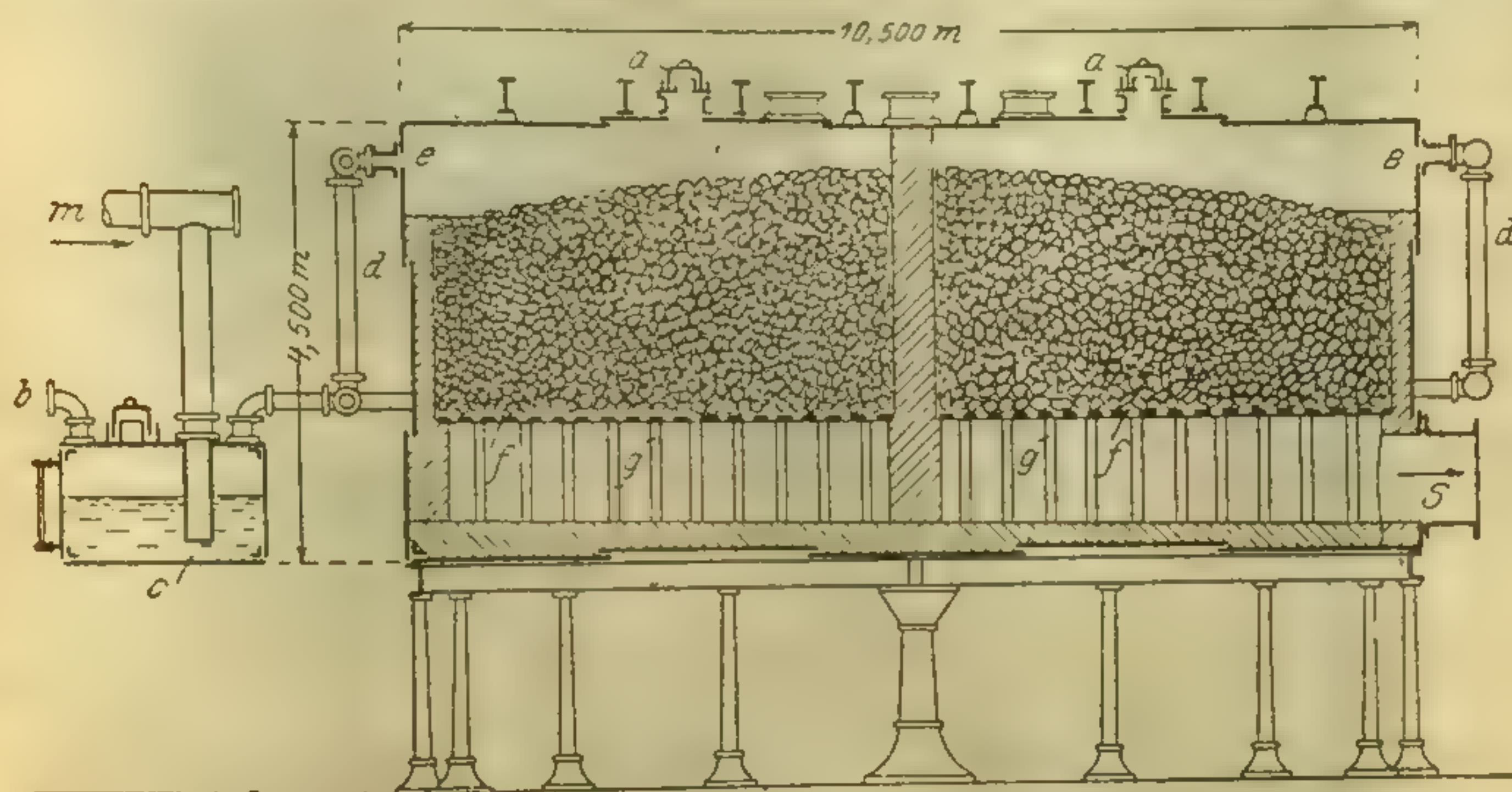
Печь Клауса (Claus), изображенная на фиг. 24, представляет собою цилиндр, разделенный на четыре камеры диаметрально расположенными перегородками. В печи на кирпичных стойках g положены колосники f , на которые нагружена контактная масса. Газ, содержащий H_2S в смеси с воздухом, поступает в трубу m , проходит через водяной затвор c , откуда по трубам d, d через отверстия e, e поступает в печь и проходит через контактную массу сверху вниз.

Образовавшаяся сера выгружается через трубу *S*. Через эту же трубу удаляются отработанные газы, содержащие небольшой процент H_2S .

В качестве контактной массы применяют окись железа (природную железную руду) или же боксит.

Полученная по способу Клауса-Чанкса сера очень чиста и содержит от 98 до 99,9% S .

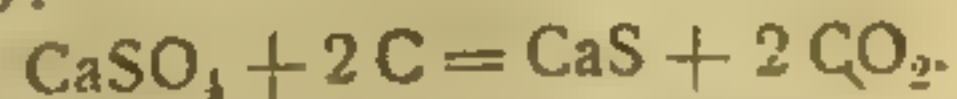
Большое количество серы из содовых остатков добывается в Англии, где масштаб производства соды по способу Леблана еще довольно значителен. В Англии по описанному способу добывается ежегодно около 35 000 *т* серы; в Германии — в Штольберге, где до 1926 г.



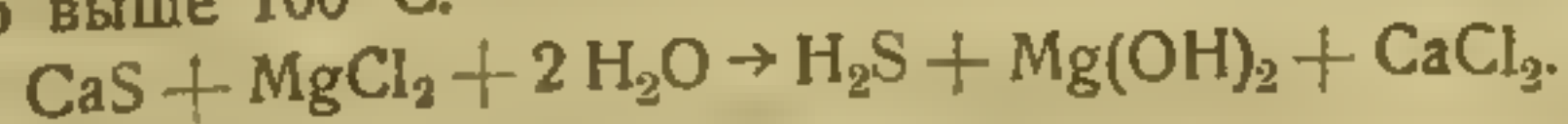
Фиг. 24.

эксплоатировался способ Леблана, добыча серы по способу Клауса достигала 2 500—3 000 *т* ежегодно. В настоящее время соду по Леблану (а следовательно и серу из содовых остатков) в Германии не получают. В СССР вследствие отсутствия заводов, работающих соду по способу Леблана, сера указанным способом не добывается.

Сера из сернокислых и сернистых соединений. Небольшая часть серы в Германии добывается из гипса. При нагревании $CaSO_4$ (ангидрита) с углем во вращающихся печах образуется CaS :



Обжиг гипса (или ангидрита) с углем производят во вращающихся цилиндрических печах, аналогичных по устройству с печами для получения цемента. Из полученного CaS серу извлекают по описанному выше способу Клауса-Чанкса или же по способу Шаффнер-Гельбига действием на CaS хлористым магнием при температуре несколько выше $100^\circ C$:



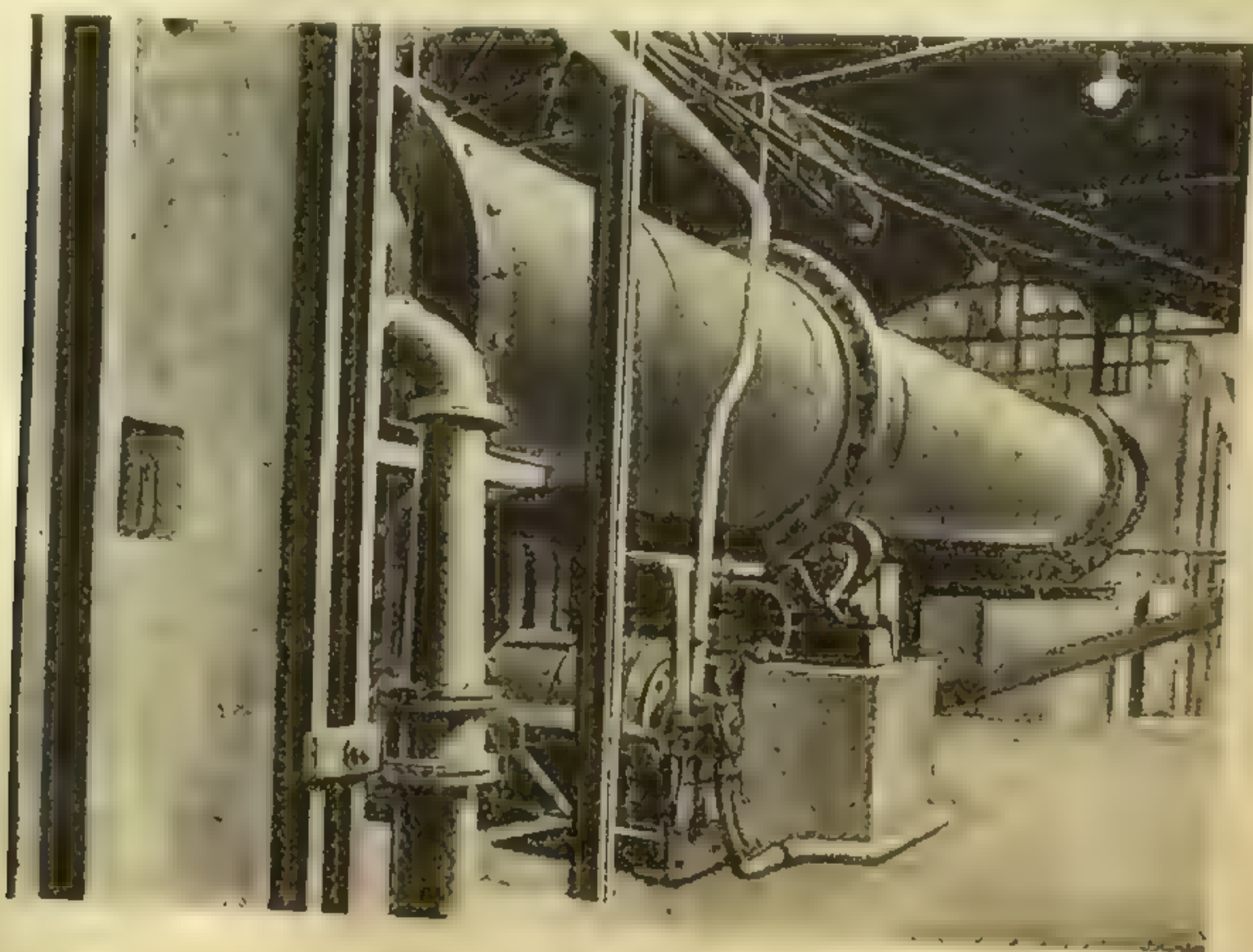
Обжиг смеси измельченного ангидрита (4 части) и измельченного угля или лучше кокса (1 часть) осуществляют во вращающихся печах длиной около 60 м и диа-

метром в 2 м. В одной печи получают в сутки около 80 т плава, содержащего до 30 т серы.

Полученный H_2S по способу Клауса перерабатывают на серу. В гипсе ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) содержится около 14—18% серы.

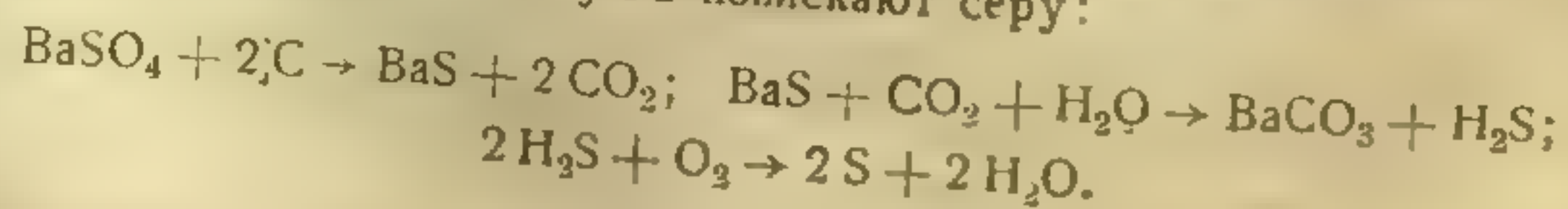
Хлористый магний является побочным продуктом при получении хлористого калия из карналита, сернокислого калия из минерала шонита и при переработке хлористого калия в поташ по способу Энгель-Прехта.

Получение сернистого кальция лучше идет не во вращающихся печах, а при восстановлении $CaSO_4$ в шахтных печах генераторным газом: $CaSO_4 + 4CO \rightarrow CaS + 4CO_2$. По этому способу в Германии во время войны получали большое количество серы (до 26 000 т в год).



Фиг. 25.

Для получения серы в Германии применяют минерал барит (тяжелый шпат— $BaSO_4$), который восстанавливают до BaS , действием CO_2 переводят BaS в $BaCO_3$ и H_2S и из полученного H_2S по способу Клауса извлекают серу:



Восстановление $BaSO_4$ до BaS осуществляют во вращающихся печах (фиг. 25). Полученный таким способом BaS содержит около 70% BaS , около 25% углекислых солей и 5% золы.

$BaSO_4$ содержит около 14% S.

В Германии в военные годы (1916—1918) в связи с большой потребностью в сере для нужд военной промышленности добывалось от 8 000 до 30 000 т серы и гипса и барита.

При нагревании серного колчедана при недостатке воздуха отщепляется одна молекула серы ($FeS_2 = FeS + S$). Для осуществления этого процесса применяют непрерывнодействующие печи, подобные печам для обжига известняка.

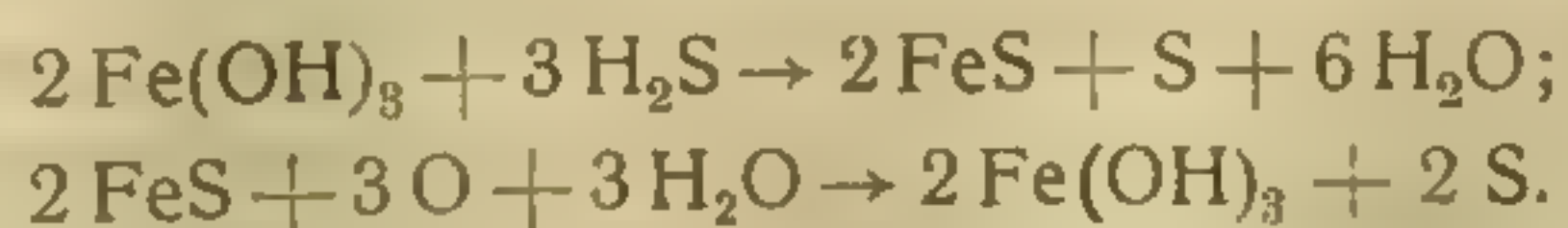
Из серного колчедана отщепляется половина серы, находящейся в колчедане, которая возгоняется и улавливается в особых приемниках. Для ведения этого процесса необходимо вводить небольшое количество воздуха лишь для горения небольшой части колчедана, с целью получения необходимой температуры для возгонки серы. Избыток воздуха вреден, ибо в этом случае образуется SO_2 .

По этому способу получали серу в прошлом столетии в Швеции, Гарце, Силезии и особенно в Богемии. В настоящее время повидимому по этому способу незначительное количество серы получают лишь в Швеции.

Другие методы, а именно получение серы из гипса непосредственным восстановлением его углем до серы, затем получение S из сульфитов и пр., оказались на практике непригодными. Вопросом получения серы из сернокислых солей усиленно занималась во время войны Германия, которая не имела возможности получать серу из Америки и Италии. Германией было разработано много способов, из которых только один нашел практическое применение (способ получения серы из CaSO_4 и BaSO_4 через H_2S).

Сера из газоочистительной массы. Каменный уголь содержит до 1,5 % серы, которая при коксовании угля в количестве примерно 50% переходит главным образом в H_2S . Незначительное количество превращается в сероуглерод и некоторые другие органические соединения. Из полученного коксованием каменного угля светильного газа находящийся там H_2S выделяют пропусканием газа через окись железа, которая обычно берется в виде природной окиси (напр. болотной железной руды), смешанной с опилками, смоченными водой.

Выделяющийся при коксовании угля наряду со светильным газом H_2S с помощью $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в FeS , которое на воздухе переходит снова в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, выделяя S в свободном виде:



После оживления воздухом массу снова применяют для очистки газа, благодаря чему содержание S в массе с каждым разом увеличивается. Эта отработанная масса, носящая название „Ламинговой массы“ (по имени ее изобретателя), обрабатывается с целью извлечения из нее серы сероуглеродом, бензолом и другими растворителями, или же сера выплавляется горячей водою под давлением. Кроме серы, из Ламинговой массы попутно добывают цианистые соединения, для чего применяют особые способы.

Ламингова масса содержит: около 62—67 % S ; 14—17 % $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5—11 % нерастворимых веществ; 2—5 % влаги; 1—2 % CaCO_3 ; 3—5 % $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; от 1 до 3 % роданистого, хлористого и цианистого аммония; 1—2 % Na_4FeCN_6 и незначительный процент (максимум — 0,5 %) берлинской лазури.

Из Ламинговой массы самое большое количество серы добывается на газовых заводах в Англии.

Сера из сернистого газа. Проблема получения серы из сернистого газа окончательно еще не решена. Решение этой проблемы имеет колоссальное значение в связи с утилизацией газов медеплавильных печей. Перерабатывать все количество сернистого газа в серную кислоту не представляется возможным из-за условий транспорта (см. выше), получение же из этих отбросных газов серы для нашего Союза, потребляющего сицилийскую и американскую серу, имеет громадное экономическое значение.

В качестве восстановителя SO_2 , находящегося в газах медеплавильных печей, до элементарной серы были предложены различные вещества, как-то: уголь, нефть, окись углерода и пр. При этом наблюдается при сравнительно невысоких выходах серы большой расход этих восстановителей, так как образуются побочные продукты COS , CS_2 и пр. Экспериментальные исследования профессора Н. Юшкевича над процессом восстановления SO_2 до элементарной серы окисью углерода и углеродом в форме кокса и древесного угля показали, что способ этот может дать хорошие выходы почти без образования побочных продуктов серы (COS , H_2S и CS_2).

При пропускании через уголь газа (SO_2) последнему дают определенную скорость, при которой в исходящем из аппарата газе еще содержится некоторое количество SO_2 . В присутствии же сернистого газа нахождение в газовой среде больших количеств CS_2 , CO , H_2S и COS невозможно. Испытание этого метода в полужаводском масштабе дало весьма удовлетворительные результаты.

Сорта серы. Луизианская сера поступает в продажу в виде сплавленных чушек и обычно содержит менее 0,6% примесей, состоящих из золы, нефти и влаги. Нередко луизианская сера содержит 99,5% S, а поэтому поступает в продажу без всякой очистки. В луизианской сере Se, As и Tl совершенно отсутствуют.

Содержание золы колеблется в пределах от 0,01 до 0,03%, нефти — от следов до 0,2% (в среднем 0,01—0,04), влаги — не свыше 0,5%. Луизианская сера поступает в продажу также в форме порошка, применяемого для осыпки виноградных лоз, фруктовых деревьев, картофельных полей (против заразы картофельным грибком) и проч. Порошкообразная сера готовится измельчением кусковой серы, полученной непосредственно из скважин, с последующей отсевкой ее через тонкие сита.

Сицилийская сера поступает в продажу или в виде сырой (комовой) серы или же в виде рафинированной (литрованной) серы. Рафинированная сера, отлитая в палочки или плиты, носит название черенковой, а полученная сублимацией, в виде пыли, называется серным цветом.

Существует несколько сортов сицилийской продажной серы. Наиболее известны следующие сорта: 1) *Terra vantaggiata* или *thirds* — содержит в среднем 0,5% золы, редко выше 2% и, как исключение, 4% и более. Этот наиболее ходовой торговый сорт имеет матовую поверхность и нечистую желтую окраску; 2) *Firsts*, *prima Lercara* или *prima Licata*, самый лучший сорт серы, — представляет большие с некоторым блеском куски янтарно-желтого цвета; 3) *Seconda vantaggiata* или *seconds* — является вторым сортом по качеству, обладает меньшим

блеском, чем *prima Lercaga*, но также окрашена в красивый желтый цвет; 4) *Zolfo ventilato* — тонко измельченная и отдутая струей воздуха сера; 5) самый низший сорт желтовато-серого цвета, низкого качества, содержит до 25% примесей.

Черенковая сера обычно бывает очень чистой. За редкими исключениями черенковая сера содержит следы As и Se.

Черенковая (литрованная) сера содержит около 98—99% S и лишь очень незначительное количество битумов, As и Se.

Японская сера — наиболее часто встречается в виде черенковой и содержит до 98—98,5% S.

Испытание серы. В продажной сере определяют: 1) собственно серу, 2) золу, 3) влажность, 4) органические вещества и нередко мышьяк, Se, Te и некоторые другие примеси.

На растворимости сырой серы в сероуглероде основан способ определения серы в комовой или сырцевой сере (способ *Макагньо* (*Macagno*) и *Пфейфера* (*Pfeifer*)). Навеску измельченной в тончайший порошок сырой серы (50 г) растворяют в чистом CS₂ при обыкновенной температуре в склянке с притертой пробкой. Определяя температуру и уд. вес полученного раствора серы в сероуглероде, по формуле (годной до $t = 25^\circ \text{C}$) вычисляют уд. вес при 15°C .

По уд. весу раствора с помощью особой таблицы определяют процент серы в растворе сероуглерода. По умножению найденного числа на 4 получают процент содержания серы в сырой сере. Этот способ не может быть отнесен к точным способам, но благодаря скорости выполнения исследования применяется на практике сравнительно часто.

Зола в продажной сырой сере определяется сжиганием пробы (10 г) во взвешенной фарфоровой чашке и взвешиванием остатка.

Влагу определяют высушиванием грубо измельченной пробы (100 г) в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 70°C .

Органические вещества определяют лишь в том случае, если содержание их в сырой сере значительно. Для определения органических веществ из испытуемого образца (10 г) сначала отгоняют серу при температуре несколько большей 200°C . Остаток взвешивают и вычитают из него количество найденной золы. Разность в весе = весу органических веществ.

Мышьяк. Для определения As образец сырой серы (10 г) обрабатывают разбавленным аммиаком при температуре $70\text{--}80^\circ \text{C}$; при этом As₂S₃ переходит в раствор, который отфильтровывают от осадка, вполне нейтрализуют разбавленной азотной кислотой и титруют децинормальным раствором AgNO₃ до тех пор, пока капля жидкости не даст с K₂CrO₄ коричневого осадка. 1 куб. см раствора AgNO₃, истраченного на титрование, отвечает 0,041% As₂O₃. Мышьяк в сицилийской сере встречается в незначительном количестве. Содержание As в сере, полученной из содовых остатков, почти всегда больше, чем в сицилийской сере.

Испытание серы, полученной из содовых остатков, на содержание в ней As производится экстрагированием испытуемого образца сероуглеродом и окислением остатка царской водкой. В дальнейшем As определяется, как и в серном колчедане (см. выше).

Черенковая сера обычно чище серного цвета, который при плохой промывке нередко содержит серную и сернистую кислоты, что не позволяет такую серу применять для фабрикаций фейерверков, ибо H₂SO₄ в присутствии KClO₃ и NaNO₃ вызывает воспламенение.

Серным цветом обычно именуется продукт, в котором в свежем состоянии содержится не менее 33% нерастворимой в CS₂ серы.

К серному цвету, применяемому специально для осыпки виноградных лоз с целью их лечения, предъявляют особые требования; именно такая сера должна

обладать очень большой тониной зерна. Для определения степени тонины зерна серы служит прибор Шанселя (Chancel), носящий название „сульфуриметра“. Определение тонины зерна в этом приборе основывается на свойстве измельченной серы, взболтанной с эфиром, при отстаивании занимать большую или меньшую высоту в зависимости от тонины зерна. Именно при увеличении степени измельчения серы увеличивается слой ее после взбалтывания с эфиром и отстаивания.

Газоочистительная масса.

Газоочистительная масса, о которой мы уже упоминали в главе „Сера“, является не только сырьем для добычи серы, но чаще всего применяется как таковая для получения из нее сернистого газа. В Германии, где в широком масштабе практикуется использование газа коксовальных печей и его очистка, получают громадные количества газоочистительной массы, которая на коксовальных заводах перерабатывается в серную кислоту. Последнюю связывают с аммиаком, полученным в качестве побочного продукта коксования, и таким образом получают торговый продукт — сернокислый аммоний. Высокий процент серы в газоочистительной массе (до 62—67 %) дает возможность применять компактные печи. Недостатком этого вида сырья является пыль, которая получается при сжигании массы в печах. В Германии в 1912 году было получено газоочистительной массы с 39 000 *t* S, из которых 35 500 *t* пошло на приготовление серной кислоты. В Англии ежегодно из газоочистительной массы получают около 200 000 *t* серной кислоты. В 1925 году там было получено 23,8 % серной кислоты из газоочистительной массы от всей продукции серной кислоты, выработанной в этом году.

В Германии лишь один трест (Союз германских газовых заводов) в последние годы получает более 20 000 *t* газоочистительной массы (в 1923 г. — 21 466 *t*, в 1924 г. — 23 459 *t*).

Гипс.

В последние годы в качестве сырья для получения SO_2 , а в дальнейшем серной кислоты в Германии применяют гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрит (CaSO_4), который нагревают во вращающихся печах с песком, углем и глиной (см. ниже).

Для СССР, имеющей богатейшие месторождения гипса, этот способ имеет большое значение. Месторождения гипса в СССР известны в Архангельском окр. (по р. Пинеге), в Артемовском окр. (по р. Бахмут), в Одесском (близ Одессы), в Нижегородском, Ульяновском, Пермском районах, в Астраханском районе, в Татарской республике и во многих других местах СССР.

Химически чистый гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) содержит: 32,5% CaO , 45,2% SO_3 и 22,3% воды. Природный гипс обычно содержит примеси, понижающие содержание SO_3 до 35%.

В Германии для получения сернистого газа обычно применяют ангидрит, который содержит 50—52% SO_3 .

Критическая оценка сырья и участие разных видов его в сернокислотной промышленности.

Участие того или иного вида сырья в сернокислотной промышленности диктуется исключительно моментами экономического порядка. Замена дорого стоящей серы серным колчеданом, утилизация газов металлургических печей, сжигание газоочистительной массы и пр. — всему этому имеются основательные экономические предпосылки. Лишь применение гипса в Германии было вызвано условиями военного времени, хотя это сырье оказалось рентабельным и в обстановке мирного времени.

Главное место в сернокислотной промышленности принадлежит колчедану. Хотя сера, как сырье для фабрикации серной кислоты, в С.-А. Соед. Штатах в последние годы и занимала первое место, но в мировом масштабе она уступает свое место серному колчедану.

Второе место принадлежит отнюдь не сере, а газам металлургических печей; мы под ними подразумеваем как газы, полученные обжигом, так и газы медеплавильных печей.

Из цинковой обманки серной кислоты получают больше, чем из газов медеплавильных печей. Такая картина наблюдается почти во всех странах.

Третье место принадлежит сере. Этот вид сырья применяется почти исключительно в С.-А. Соед. Штатах, что опять-таки диктуется чисто экономическими соображениями. Соображения производственные здесь играют второстепенную роль, хотя сера является более удобным сырьем как в смысле транспорта, так и в смысле получения из нее чистых газов.

Четвертое место принадлежит газоочистительной массе и наконец пятое — гипсу.

С технологической точки зрения наиболее удобным видом сырья является сера. Последняя, содержа 96—98% S и даже выше, при почти полном отсутствии мышьяка, является прекрасным сырьем для фабрикации серной кислоты контактным способом. При применении серы очистка сернистого газа весьма несложна. При сжигании серы отсутствуют побочные продукты обжига.

Применение серного колчедана требует совершенной очистки газа. Содержание в колчеданах мышьяка в большинстве случаев заставляет

при эксплуатации контактного способа применять исключительно тщательную очистку газа. Кроме того заводы, изготовляющие серную кислоту из колчедана, должны быть озабочены утилизацией огарка или его продаж на металлургические заводы.

Сжиганием цинковой обманки получают газы, близкие по составу к газам колчеданных печей. Они содержат лишь несколько меньший процент SO_2 .

Переработка газов ватер-жакетных печей влечет за собою ряд неудобств. Прежде всего состав газа непостоянен и колеблется в пределах от 5 до 8% SO_2 . Газы, полученные при бессемеровании медных штейнов, содержат малый процент кислорода и требуют разбавления их воздухом. Точно так же и здесь мы имеем колебания в составе газов.

При обжиге газоочистительной массы, по своей структуре очень мелкой, получается большое количество пыли.

Сернистый газ, полученный сжиганием сероводорода (этот метод практикуется на сернокислотных заводах), в большинстве случаев чист. Сероводород получают, как было указано выше, из CaS и BaS .

При применении гипса получают как сернистый газ, так и цемент. Последний и создает экономически выгодные условия для эксплуатации этого способа. Сернистый газ, полученный из гипса, содержит также и CO_2 , что не имеет значения при переработке газов в камерных, а тем более в контактных установках. Образование пыли в газах примерно того же порядка, как и в газах колчеданных печей.

Участие различных видов сырья в сернокислотной промышленности в С.-А. Соед. Штатах представлено в следующей таблице (в процентах выработанной из него серной кислоты):

Наименование сырья	1914 г.	1917 г.	1918 г.	1920 г.	1924 г.
Сера	2,6	32,6	48,0	47	35
Серный колчедан	73,7	40,6	27,8	25	30
Цинковая обманка	13,2	18,1	16,1	16	15
Газы медеплавильных печей	10,5	7,7	8,1	12	10

Из этой таблицы мы видим, что серный колчедан, как сырье для фабрикации серной кислоты, постепенно вытесняется серой. В последние годы главное количество серной кислоты в С.-А. Соед. Штатах было выработано из серы. На долю газов медеплавильных печей приходится всего лишь 10% (в 1924 г.) выработки серной кислоты. Между тем при высоком уровне медедобывающей промышленности в С.-А. Соед. Штатах при использовании всех газов медеплавильных печей, напр. в 1918 г., можно было бы получить более 25 000 000 т серной кислоты (100%-ной). Между тем, в этом году было произведено всего около 4 800 000 т. Из этого количества на долю серной кислоты, полученной

из газов медеплавильных печей, приходится 8,1 % (т. е. около 400 000 т). Таким образом использование газов медеплавильных печей на фабри-
кацию серной кислоты в указанном году составляло всего лишь 1,6 %.

В С.-А. Соед. Штатах получение серной кислоты из газов медеплавильных печей сосредоточено на нескольких очень крупных заводах. Например на трех заводах — в Теннесси, Анаконде и Британской Колумбии в сутки вырабатывается около 1000 т серной кислоты (считая ее на 100 %-ную). Из этого количества около 900 т приходится на завод в Теннесси.

В Англии главное количество серной кислоты изготовляется из колчеданов. Второе место принадлежит как газам металлургических печей, так и газоочистительной массе. Из цинковой обманки вырабатывают относительно незначительное количество серной кислоты (до 6 %). Однако этот вид сырья постепенно вводится в промышленность все в большем и большем количестве. В нижеприведенной таблице указана роль различного сырья, применяемого в Англии для фабрикации серной кислоты (в процентах получения серной кислоты):

Наименование сырья	1914 г.	1918 г.	1920 г.	1923 г.	1924 г.	1925 г.
Серный колчедан	88,95	81,0	81,3	52,2	54,2	46
Газоочистительная масса	0,30	7,4	1,20	21,50	22,10	24
Цинковая обманка	0,15	0,40	0,80	3,10	3,70	5,6
Газы металлургических печей	10,60	11,20	16,7	23,20	21,0	23

В 1928 г. кроме вышеуказанных четырех видов сырья в Англии начали применять серу. Производство серной кислоты из серы в 1928 г. составляло 20,7 % от всей выработки. В том же году было выработано из колчеданов 44,3 % и из цинковой обманки 9,5 %. Из газоочистительной массы было выработано около 20 %. Остальное (около 5 %) приходится на долю газов металлургических печей.

Участие различных видов сырья в Германии указано в нижеприведенной таблице (также в процентах от всей выработки кислоты). Для сравнения нами взята территория довоенной Германии, т. е. включена Эльзас-Лотарингия, Саарская область, Данциг и Познань.

Наименование сырья	1914 г.	1918 г.	1920 г.	1922 г.	1925 г.
Серный колчедан	66,5	62	60	67	79
Цинковая обманка	25	23	23	5	9,3
Газы медеплавильных печей	6,5	12	10	6,7	6,1
Газоочист. масса, гипс и пр.	3	3	7	21,3	15,6

Эти цифры недостаточно характерны. Послевоенный период сопровождался значительным понижением выработки серной кислоты

(с 2 727 000 *т* в 1913 году выработка упала до 1 880 000 *т* в 1925 году). Сократилось и абсолютное потребление цинковой обманки (с 573 000 *т* в 1913 году до 82 000 *т* в 1925 году) и серного колчедана. Переработка газов медеплавильных печей и газоочистительной массы осталась (в абсолютных количествах) примерно та же самая.

В СССР почти все количество серной кислоты вырабатывается из серного колчедана преимущественно уральских месторождений.

Ни один из заводов не работает на сере. Газоочистительная масса на сернокислотных заводах почти не применяется. Утилизация газов ватер-жакетных печей начата с 1927 года. Пока работает один завод на Урале. На цинковой обманке работает лишь один завод на Кавказе.

Наличие громадных запасов хорошего качества серного колчедана на Урале открывает ему широкую дорогу в сернокислотной промышленности СССР. Заводам, находящимся близ портов (Ленинград, Одесса), выгоднее работать на привозном колчедане.

Колоссальная территория СССР и сосредоточение колчедана лишь в одном месте (мы здесь не считаем Кавказа), а именно на Урале, который отдален от промышленных центров (центральные области, Юг и Баку), требуют иного вида сырья. Поэтому сырьевую проблему в сернокислотной промышленности СССР нельзя считать решенной.

В будущем придется обратить серьезное внимание на так называемые дешевые „хвосты“—отход, полученный при флотации медных колчеданов (разделение их на халькопирит и пирит), на газоочистительную массу и, весьма возможно, на гипс.

В заключение обзора сырья мы приведем практические выходы 100 %-ной серной кислоты из различных видов сырья. В нижеприведенной таблице даны выходы 100 %-ной серной кислоты (в тоннах) из одной тонны сырья:

Серный колчедан, содержащий 45 % S	1,2
Сера (98—99 % S)	2,8
Цинковая обманка (30 % S)	0,8
Газоочистительная масса (60 % S)	1,6
Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содержащий 14 % S	0,4

Приготовление сернистой кислоты.

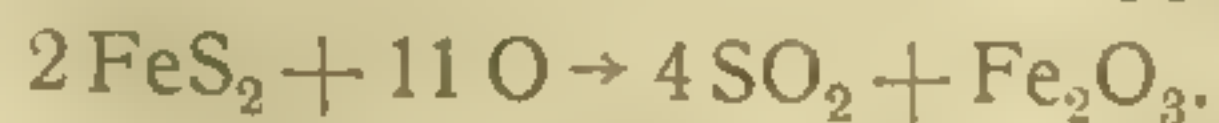
Сернистая кислота (SO_2), применяемая главным образом для фабрикации серной кислоты, получается сжиганием серного колчедана, цинковой обманки, медистых колчеданов (на металлургических заводах), сжиганием серы и газоочистительной массы или же разложением гипса.

Сернистая кислота применяется также в производстве целлюлозы (сульфитный способ), для получения бисульфитов и сульфитов Na, K и Ca и пр. Незначительная часть SO_2 сгущается в жидкость и поступает в продажу в стальных баллонах.

Основным сырьем для получения SO_2 является серный колчедан, который содержит от 38 до 51% S. Цинковая обманка содержит от 21 до 30% S; сера — от 96 до 99%, газоочистительная масса — 62 — 67% и гипс 30 — 35% S.

Получение сернистого газа из колчеданов.

Получение SO_2 из колчеданов основано на окислении последнего кислородом воздуха. Реакция совершается по уравнению:



Реакция окисления сопровождается большим выделением тепла. В случае химически-чистого колчедана (т. е. содержащего 53,46% S) при обжиге его в воздушном пространстве выделяется 2915 cal.

Для процесса обжига необходим кислород не только для окисления серы колчедана, но и для перевода Fe, находящегося в колчедане, до Fe_2O_3 , а в дальнейшем — для окисления SO_2 в SO_3 в камере или контактных аппаратах.

Теория обжига серного колчедана. Как было указано выше, серный колчедан всегда заключает в себе примеси As, Cu, Pb, Se, Ca, Mg и др. элементы. Сера в колчедане находится главным образом в форме пирита — FeS_2 или марказита.

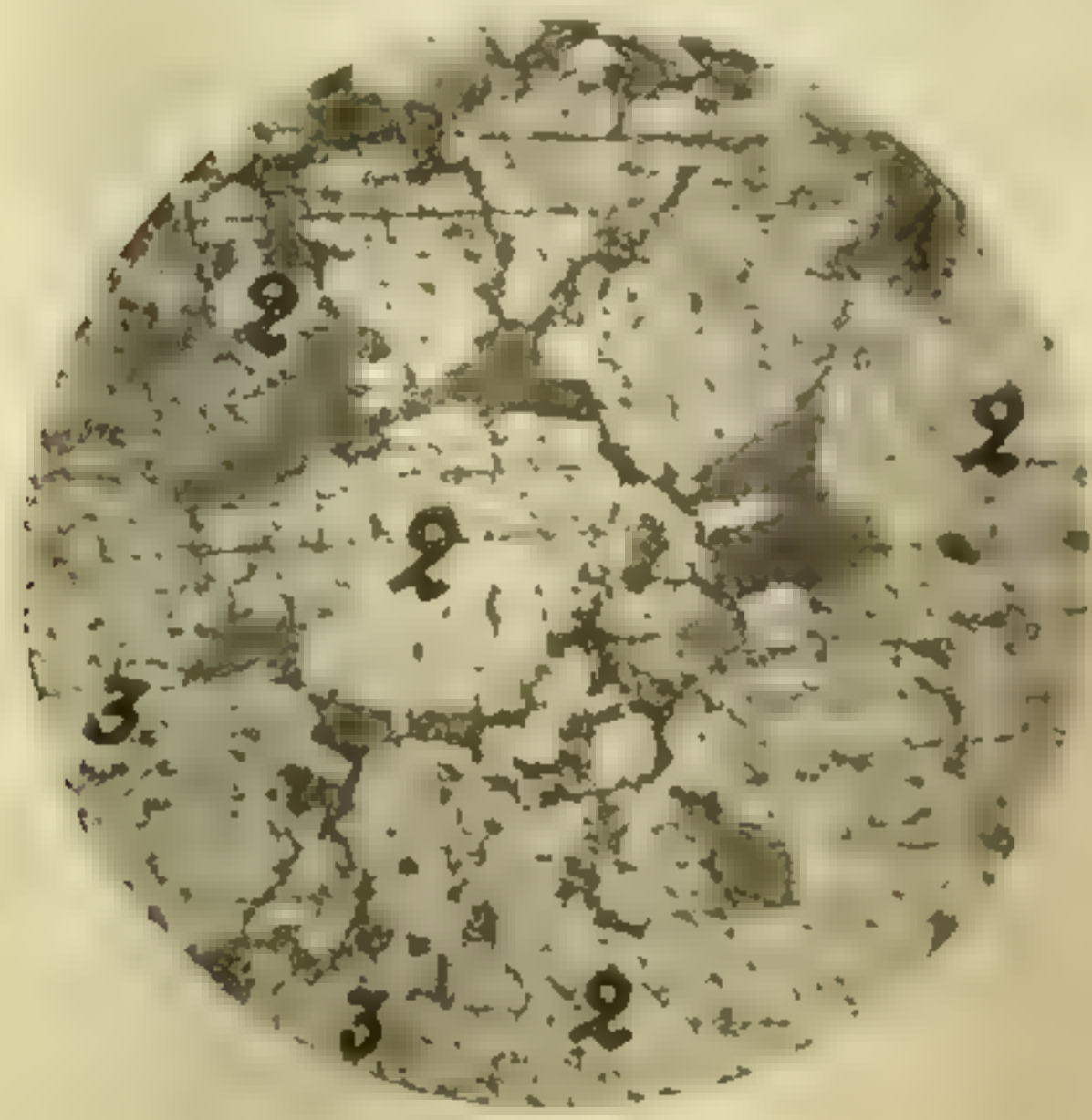
Пирит от марказита отличается лишь своей структурой (см. выше). В колчеданах иногда присутствует минерал пирротин — Fe_7S_8 (магнитный колчедан). Медь в колчеданах находится главным образом в форме минерала халькопирита — CuFeS_2 , реже — в форме борнита (Cu_2S , FeS), халькоцита (Cu_2S) и очень редко, лишь при большом содержании меди в колчедане, в форме элементарной меди.

Мышьяк присутствует в форме мышьякового колчедана FeAsS (лигспикель). Свинец присутствует в форме свинцового блеска — PbS , цинк — в форме цинковой обманки — ZnS , кальций и магний — в форме сернокислых и, реже, в форме углекислых минералов.

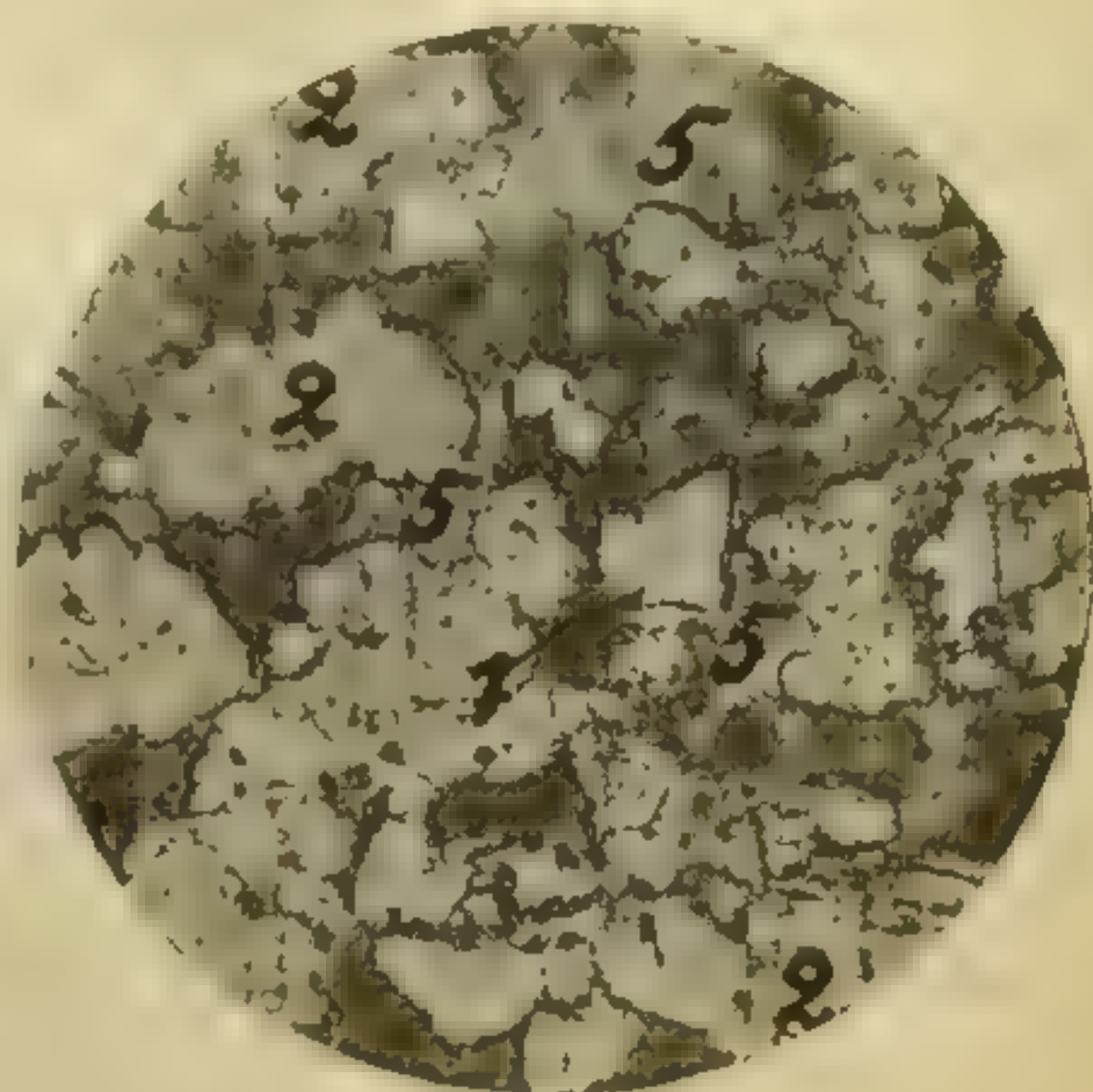
Рассматривая отшлифованный кусочек серного колчедана под микроскопом (в отраженном свете), нетрудно увидеть, что он состоит из различных составляющих. Отдельные зерна минералов как бы вкраплены в основной минерал — пирит. Последний при рассмотрении его под микроскопом имеет светложелтый оттенок. Крупинки халькопирита окрашены темнее. Цинковая обманка видна в форме фиолетовой составляющей. Черные и вообще темные вкрапления представляют собою породу (кремнекислота, минералы, содержащие Ca и Mg и пр.).

Таким образом серный колчедан представляет собою механическую смесь вышеперечисленных минералов, кристаллы которых тесно связаны между собою.

На фиг. 26 и 27 даны микрофотографии серного колчедана (увеличение в 50 раз). На микрофотографии первой (фиг. 26) цифрой 1 обозначена порода, цифрой 3 — халькопирит. Большую площадь занимает пирит (обозначен цифрой 2). На микрофотографии пирит неотличим от халькопирита, но при рассмотрении колчедана под микроскопом, вследствие разницы в окраске, такое отличие достаточно ясно выражено. На второй микрофотографии (фиг. 27) даны те же обозначения, и цифрой 5 обозначены кристаллы цинковой обманки. В образце, данном на микрофотографии первой, пирита содержится около 88%, халькопирита — около 7% и остальное — порода. Другие минералы, содержащиеся в колчедане в незначительных количествах, под микроскопом при указанном увеличении рассмотреть не пред-



Фиг. 26.



Фиг. 27.

ставляется возможным. Серы по анализу в первом образце содержится 49,95% и во втором — 43,41%.

Микрофотография вторая также относится к серному колчедану, но содержащему цинк (13,75%). При пересчете его на цинковую обманку последней содержится 20,48%. Пирита содержится 61,47%, халькопирита — 9,75% и остальное — порода.

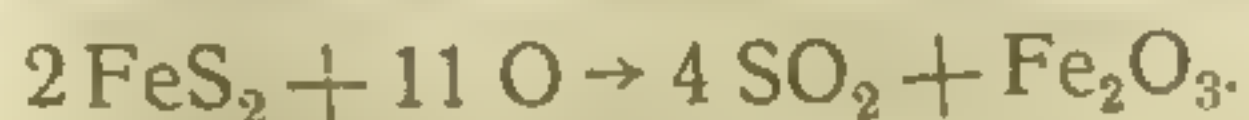
Тонко измельчив серный колчедан и отделив таким образом друг от друга кристаллы минералов, находящихся в нем, можно методом флотации разделить пирит от халькопирита и цинковой обманки.

Метод флотации (всплывной процесс) основан на различной смачиваемости различных минералов разнообразными жидкостями. Мы здесь не будем описывать этого процесса, а лишь укажем, что колчеданы, содержащие медь (т. е. халькопирит или др. медь содержащие минералы), можно разделить на пирит и халькопирит. Пирит почти не будет содержать меди и пойдет для переработки на сернокислотные

заводы, а халькопирит, т. е. минерал, богатый медью, — на переплавку на медь. Остатки после флотации, в данном случае пирит, носят название хвостов.

Зная структуру колчедана, мы можем легко выяснить, какие процессы протекают при его обжиге в колчеданных печах.

Основной процесс — окисление пирита по реакции:

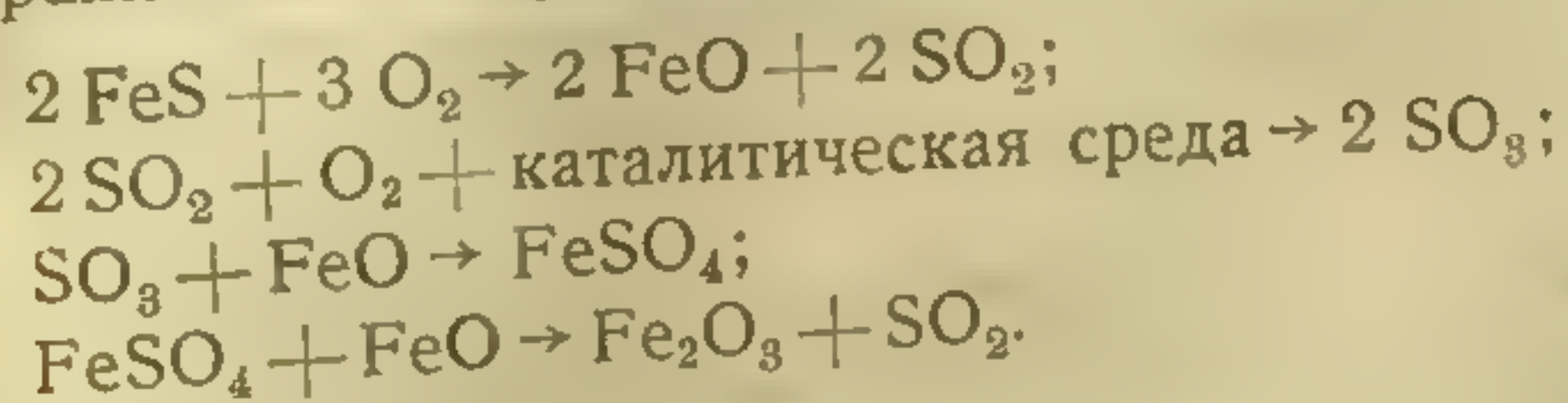


Один атом серы в колчедане связан с железом довольно прочно, другой быстро окисляется в SO_2 .

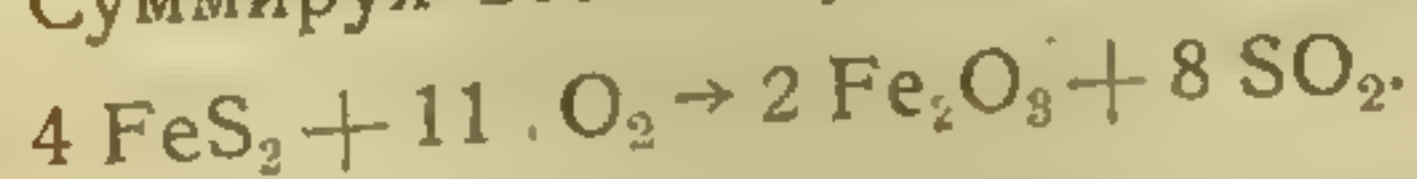
Присутствием в печи колчеданного огарка (Fe_2O_3) и металлических частей печи (чугун и железо), которые являются катализаторами, объясняется образование в печи наряду с SO_2 небольшого количества SO_3 . При применении механических печей, значительный процент SO_3 образуется в середине печи (третий свод) где температура составляет $400-500^\circ\text{C}$. При прохождении газами верхних сводов (второй и первый), где t° достигает $600-700^\circ$, происходит диссоциация SO_3 : $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$. Часть SO_3 не диссоциирует. Эта часть, в зависимости от конструкции печей, составляет $0,2-0,8\%$ от всей массы печного газа. Если газ содержит $6-7\%$ SO_2 , то содержание SO_3 по отношению к SO_2 составляет от 3 до 10% .

Существует предположение, что SO_3 с FeO образует FeSO_4 , который, реагируя с другой молекулой FeO , дает Fe_2O_3 и SO_2 .

Реакции обжига серного колчедана по Варвику (Warwik) изображаются следующим рядом:



Суммируя все эти реакции, имеем:



Находящийся в колчеданах халькопирит (CuFeS_2), который может быть представлен как $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$, до полного разложения колчедана, т. е. когда последний отдал лишь одну молекулу серы, образовав FeS , переходит в CuSO_4 и в Fe_2O_3 . Следовательно с медью всегда будет связан некоторый процент серы. Диссоциация CuSO_4 при температуре обжига колчедана (максимум 700°) невозможна, ибо CuSO_4 начинает диссоциировать лишь при температуре выше 700° . Однако не исключена возможность получения и других соединений меди, как-то: Cu_2S , CuS , $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3$ и т. д., которые в большинстве случаев присутствуют в продукте обжигов колчедана — огарке.

Цинковая обманка ZnS окисляется в $ZnSO_4$. В таком виде цинк и находится в огарке, так как диссоциация $ZnSO_4$ происходит при температуре выше 710° . PbS ведет себя примерно так же, как ZnS . Кальций в колчеданах находится в форме $CaCO_3$ и $CaSO_4$. $CaSO_4$ в процессе обжига не изменяется, так как диссоциация его наступает лишь при $t^\circ = 800^\circ$. Энергичная же диссоциация наступает лишь при температуре свыше 1200° .

Углекислый кальций, который начинает диссоциировать при $t^\circ = 812^\circ$, под влиянием SO_3 , находящегося в газе, переходит в $CaSO_4$, выделяя углекислоту.

Сернокислый магний редко присутствует в колчеданах (он диссоциирует лишь при $t^\circ = 890^\circ$, т. е. при обжиге колчеданов остается без изменения).

Углекислый магний диссоциирует на MgO и CO_2 при температуре около 480° , т. е. при обжиге колчеданов находящийся в нем $MgCO_3$ разлагается.

Порода, состоящая из SiO_2 и Al_2O_3 , остается без изменения.

Мышьяк, находящийся в колчедане в форме мышьякового колчедана ($FeAsS$), окисляется в As_2O_3 , который летит вместе с SO_2 . Сера мышьякового колчедана сгорает в SO_2 , а Fe дает Fe_2O_3 .

Селен сгорает в SeO_2 , но сернистым газом восстанавливается до элементарного селена, который в форме мельчайшей пыли летит с газом.

Вышеизложенное позволяет нам на основании анализа колчедана заранее вычислить, какой минимальный процент серы останется в огарках (сульфатная сера). Кроме того в огарках всегда содержится и сульфитная сера в форме FeS_2 (несгоревший колчедан), Cu_2S , иногда в форме ZnS и пр.

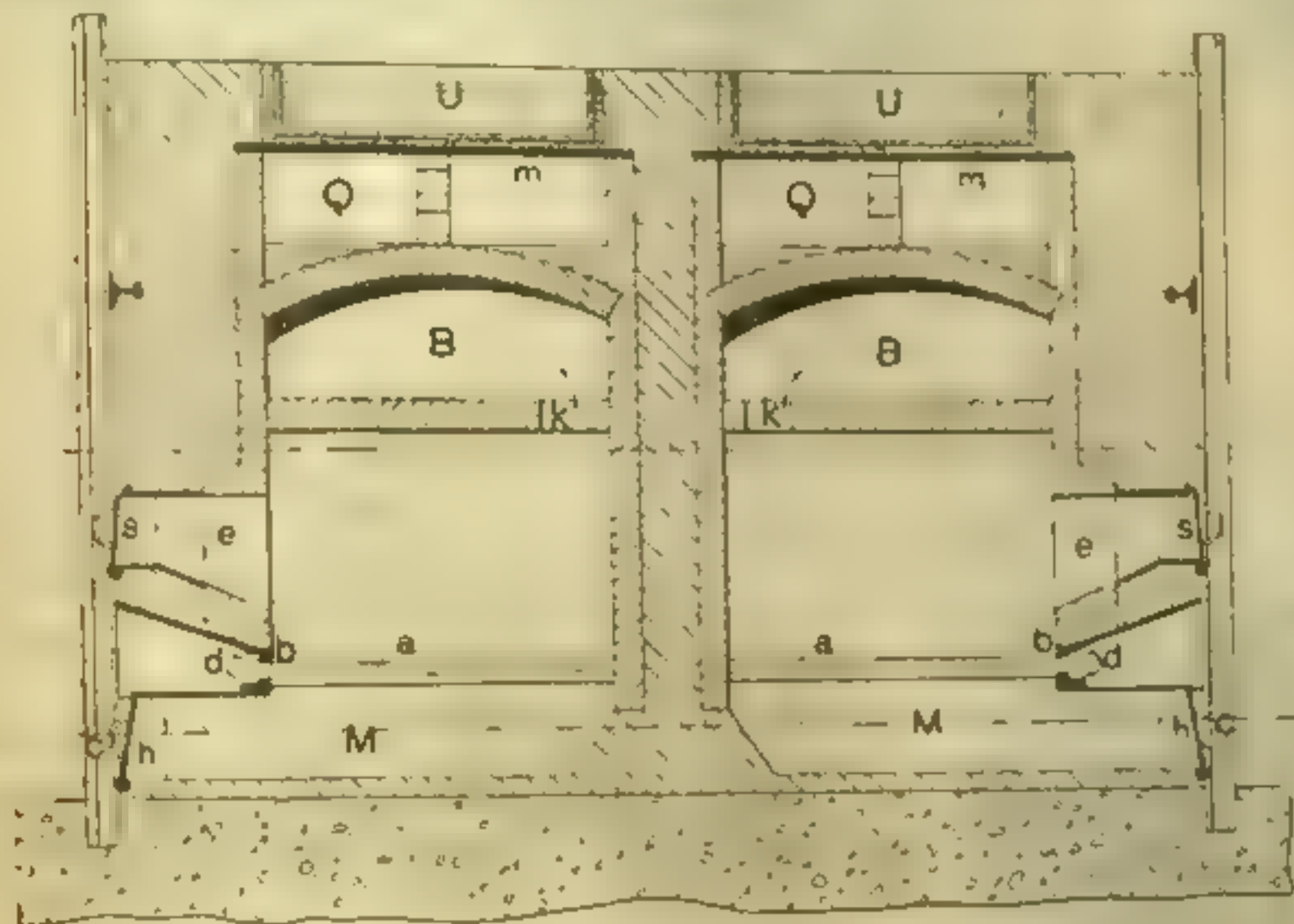
Печи для сжигания серного колчедана. Для сжигания серного колчедана применяют механические или ручные печи. Последние в настоящее время встречаются редко и постепенно вытесняются механическими печами, удобными в эксплуатации и создающими гигиенические условия работы.

Для окисления (сжигания) серного колчедана последний употребляют в кусках или же в виде мелочи.

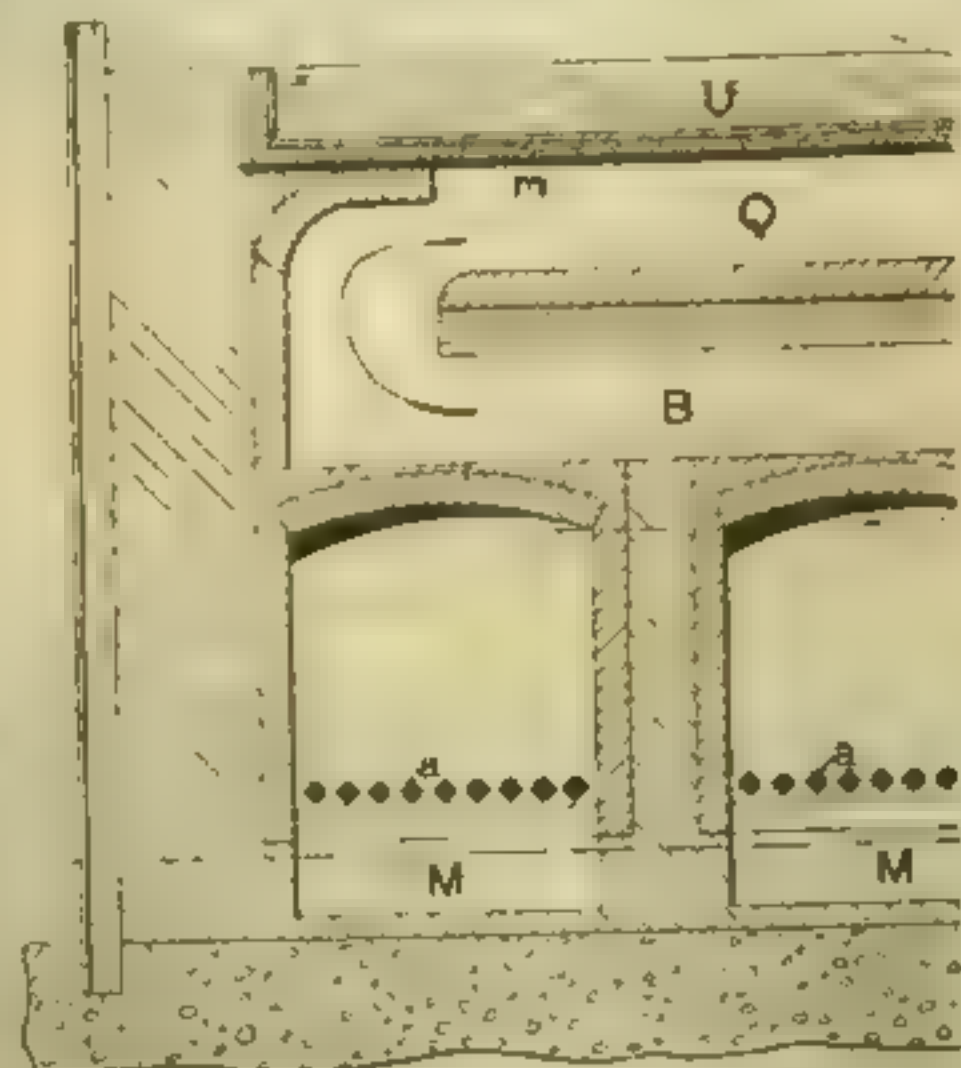
Иногда колчедан добывается в больших кусках и перед употреблением до известной степени измельчается.

При сжигании серного колчедана в кусках последний пропускают через камнедробилки, а затем отсеивают через сито с отверстиями 80×80 мм. Крупные куски непосредственно сжигают в ручных печах для крупного колчедана (кильях), а оставшуюся мелочь измельчают на мельницах до величины кусков в 2—6 мм в диаметре и сжигают ее в полочных ручных или же механических печах.

Ручные печи для сжигания крупного колчедана. Колчедан в кусках сжигают в печах, носящих название кильн (kiln). Такая двухсторонняя печь представлена



Фиг. 29.



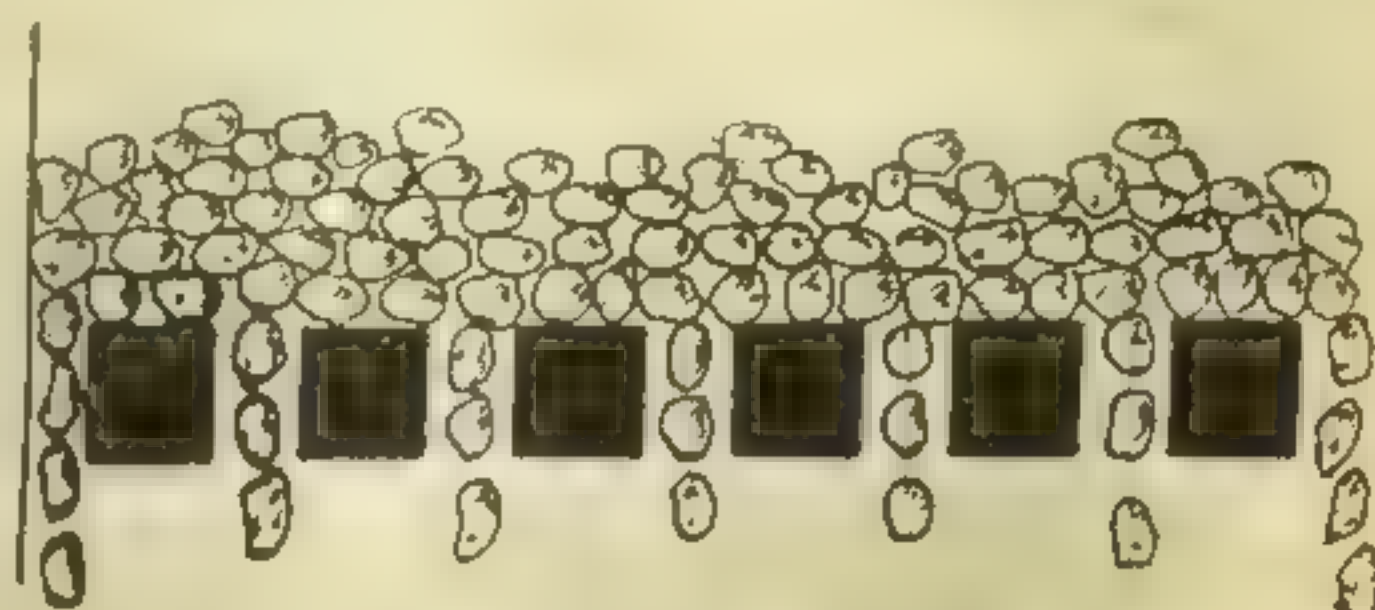
Фиг. 30.

Печь разогревают только перед пуском (дровами или коксом), после чего через определенные промежутки времени загружают определенные порции колчедана, который горит, образуя SO_2 и Fe_2O_3 (огарок). Перед каждой загрузкой новой порции колчедана поворачиванием особым ключом вокруг своей оси колосников *a* выгружают часть огарка, который падает в пространство *M*, откуда извлекается через окно *h*. При поворачивании вокруг своей оси колосников падение огарка происходит вслед-

ствие уменьшения расстояния между колосниками, ибо последние, как указано выше, имеют овальное или квадратное сечение. Положение колосников при работе печи и при выгрузке огарка, изображено на фиг. 31 и 32.



Фиг. 31.



Фиг. 32.

При забрасывании в печь на оставшуюся часть невыгруженного из печи колчедана новой порции колчедана, последний загорается, благодаря чему процесс протекает непрерывно, без затраты топлива. В печи серный колчедан располагают высоким слоем, толщиной от 55 до 70 см. Чем богаче колчедан серой, тем слой его берут меньше, и наоборот.



Фиг. 33.

При пользовании одной печью нельзя получить ровную струю газа. Кроме того каждая печь имеет сравнительно малую производительность. Поэтому обычно применяют батарею печей, состоящую из 10 и более кильн. Загрузку печей производят по очереди: напр., при наличии 24 печей, при загрузке два раза в сутки, каждую печь последовательно загружают через полчаса или одновременно загружают две печи через каждый час.

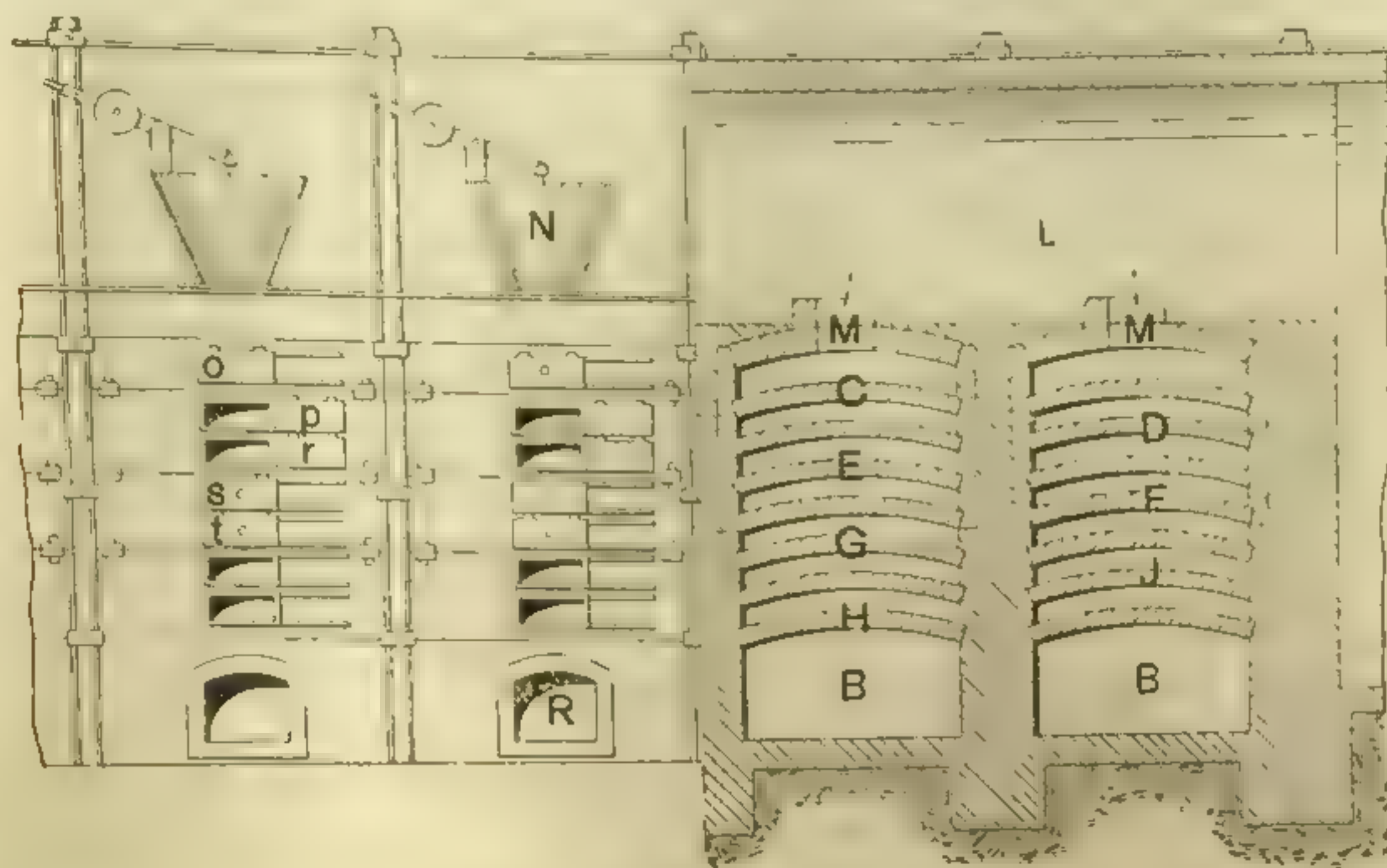
Колчедан загружают от 1 до 4 раз в сутки. На 1 кв. м площади колосниковой решетки можно сжечь около 220—280 кг серного колчедана в сутки.

При сжигании колчедана наблюдают за надлежащим притоком воздуха: необходимо впускать в печь такое количество воздуха, при котором печные газы содержали бы около 6—8% SO_2 и 8—11% O_2 . Избыток в газах кислорода необходим для дальнейшего окисления SO_2 в SO_3 в камерах или же в контактных аппаратах.

Газы из печей выходят с температурой около 500—600° С. Для утилизации тепла этих горячих газов верх печей делают из чугунных плит, засыпают их слоем песка (толщиной около 40—80 мм), на который ставят свинцовые коробки, в которых концентрируют камерную серную кислоту с 52° до 60° Вё (т. е. кислоту с содержанием около 66% H_2SO_4 доводят до 78%, иначе говоря, упаривают около 12% воды без затраты топлива). Однако такой способ использования тепла газов печей-кильн для концентрирования серной кислоты имеет ряд неудобств: несмотря на насыпанный слой песка бывают случаи про-

горения свинцовых коробок; при этом кислота, проникая в кладку печи, разрушает последнюю. Кроме того такой способ концентрирования антигигиеничен, так как несмотря на вытяжки пары серной кислоты попадают в рабочую атмосферу помещения, отравляя ее.

В остающихся после обжига колчедана о г а р к а х всегда остается некоторый процент серы. При нормальной работе огарки должны содержать около 1% S. На фиг. 33 изображен внешний вид батареи печей-кильн.

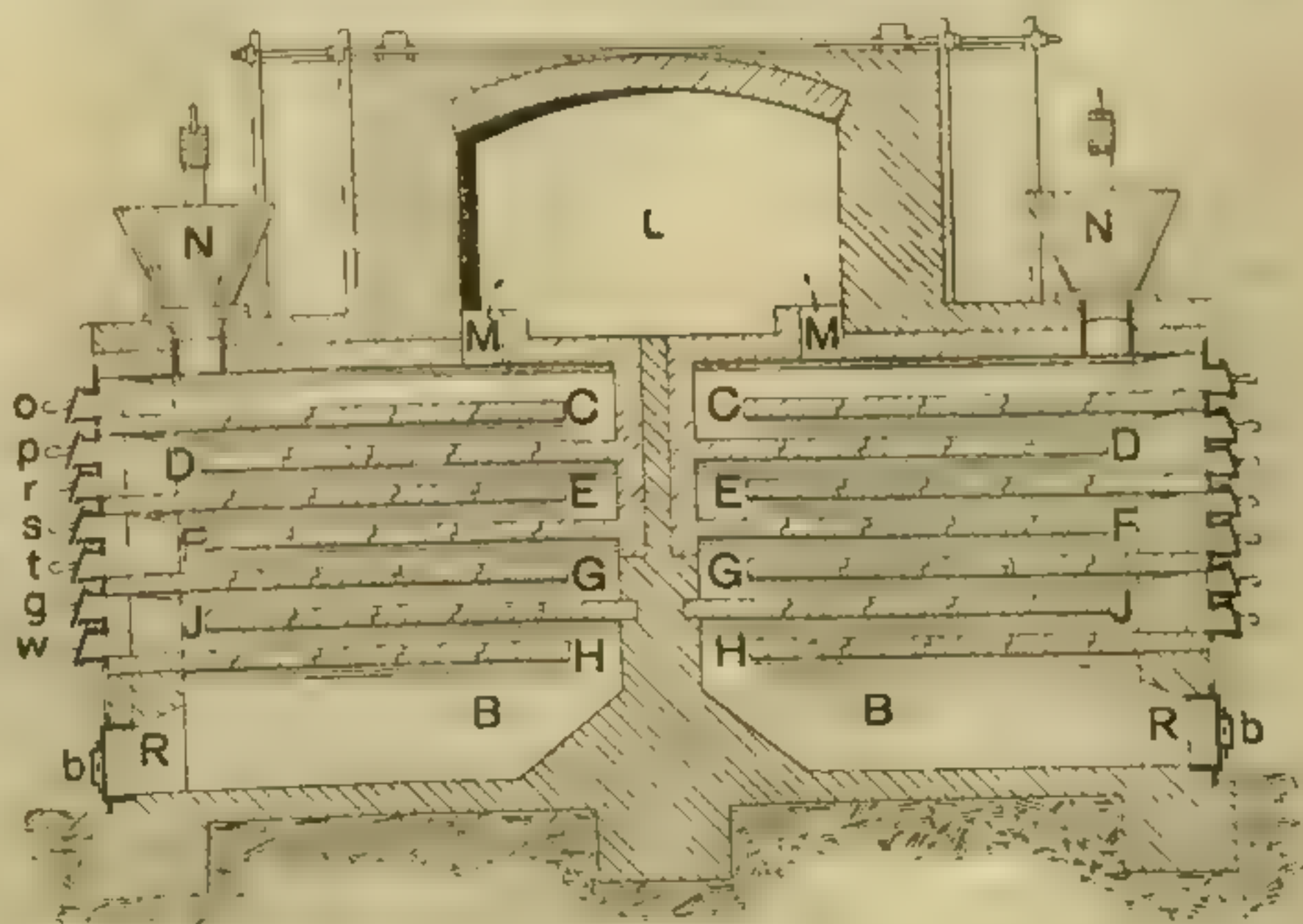


Фиг. 34.

Ручные печи для сжигания мелкого колчедана. Для сжигания колчеданной мелочи, полученной дроблением крупного колчедана или же непосредственно с рудников, применяют полочные печи Малетра или Шаффнера.

На фиг. 34 представлена двойная печь Шаффнера (Schaffner) (поперечный разрез и фронт печи), а на фиг. 35 — продольный разрез.

Печь представляет собою камеру, сложенную из огнеупорного кирпича. Внутри печи



Фиг. 35.

имеется ряд горизонтальных (в форме сводов) полок — C, D, E, F, G, I и H, сделанных из огнеупорных плит. Против каждой полки находятся окна, закрываемые дверками o, p, r, s, t, g и w. Для выхода газа в сборный канал L имеются отверстия M.

Процесс работы протекает в следующей последовательности. Мелкий колчедан загружают в воронку N , откуда, при открытии особого конического канала, колчедан падает на верхнюю полку C печи и через окно o с помощью длинного гребка разгребается рабочим ровным слоем по всей площади верхней полки. Затем колчедан перемещается с верхней полки на нижележащую, а на верхнюю загружается новая порция колчедана из воронки. Обычно в работе находятся все полки, и на самой нижней полке процесс окисления колчедана почти закончен.

Перед загрузкой новой порции колчедана с самой нижней полки сгребают огарок в помещение B , откуда через окно R , закрываемое дверкой b , огарок извлекается. На освободившуюся нижнюю полку сгребают горячий колчедан с вышележащей полки, на эту последнюю освободившуюся полку — с третьей полки (считая снизу) и т. д. На освободившуюся верхнюю полку загружают из воронки N свежий колчедан, который вследствие высокой температуры внутри печи загорается, благодаря чему процесс идет непрерывно.

При перемещении колчедана с полки на полку необходимо каждый раз гребками разравнивать колчедан по всей площади пода.

Выделяющийся газ, содержащий SO_2 , поступает в сборный канал L , общий для батарей печей. Необходимый для горения колчедана воздух входит через окно (поддувало) R , снабженное для регулирования поступления воздуха дверкой b .

В одной печи Шаффнера с 7 полками можно сжечь в сутки от 600 до 900 кг колчедана, содержащего 46—50% S . Печные газы содержат от 6 до 7% SO_2 .

Печи Малетра отличаются от печей Шаффнера тем, что загрузка колчедана производится не через воронку, а через ту же дверку против верхней полки, через которую производят перемещение колчедана на нижележащую полку. Печи Шаффнера и Малетра требуют тяжелого ручного труда. Рабочие испытывают большие неприятности от интенсивного жара горячего колчедана и от работы в удушливой атмосфере SO_2 , так как при открытии дверок часть газа выделяется в рабочее помещение. Кроме этих недостатков ручных печей для колчеданной мелочи, недопустимых с точки зрения охраны труда рабочих, эти печи обладают и другими недостатками, а именно: при открытии дверок происходит потеря газа и наблюдается излишний приток воздуха, разжижающего печной газ. При перемещении колчедана с полки на полку образуется много пыли, которая уносится газовым потоком в аппараты, находящиеся за печами.

Ручные печи, как печи „кильн“, так и полочные печи Малетра или Шаффнера, за границей почти вышли из употребления. В СССР осталось всего лишь несколько заводов, эксплуатирующих

ручные печи, которые в недалеком будущем будут заменены механическими.

Механические печи. С целью замены тяжелого ручного труда механическим, с целью предотвращения потери газа и пр., в 1878 г. братьями Мак-Дугалль (Mac-Dougall) была сконструирована механическая печь, которая впоследствии, при сохранении прежнего принципа работы, была значительно усовершенствована и в настоящее время применяется большинством сернокислотных и целлюлозных заводов.

В настоящее время из механических печей, сконструированных по принципу печи Мак-Дугалль, наибольшим распространением в СССР пользуется печь, изобретенная американцем Герресгоффом (Herreshoff).

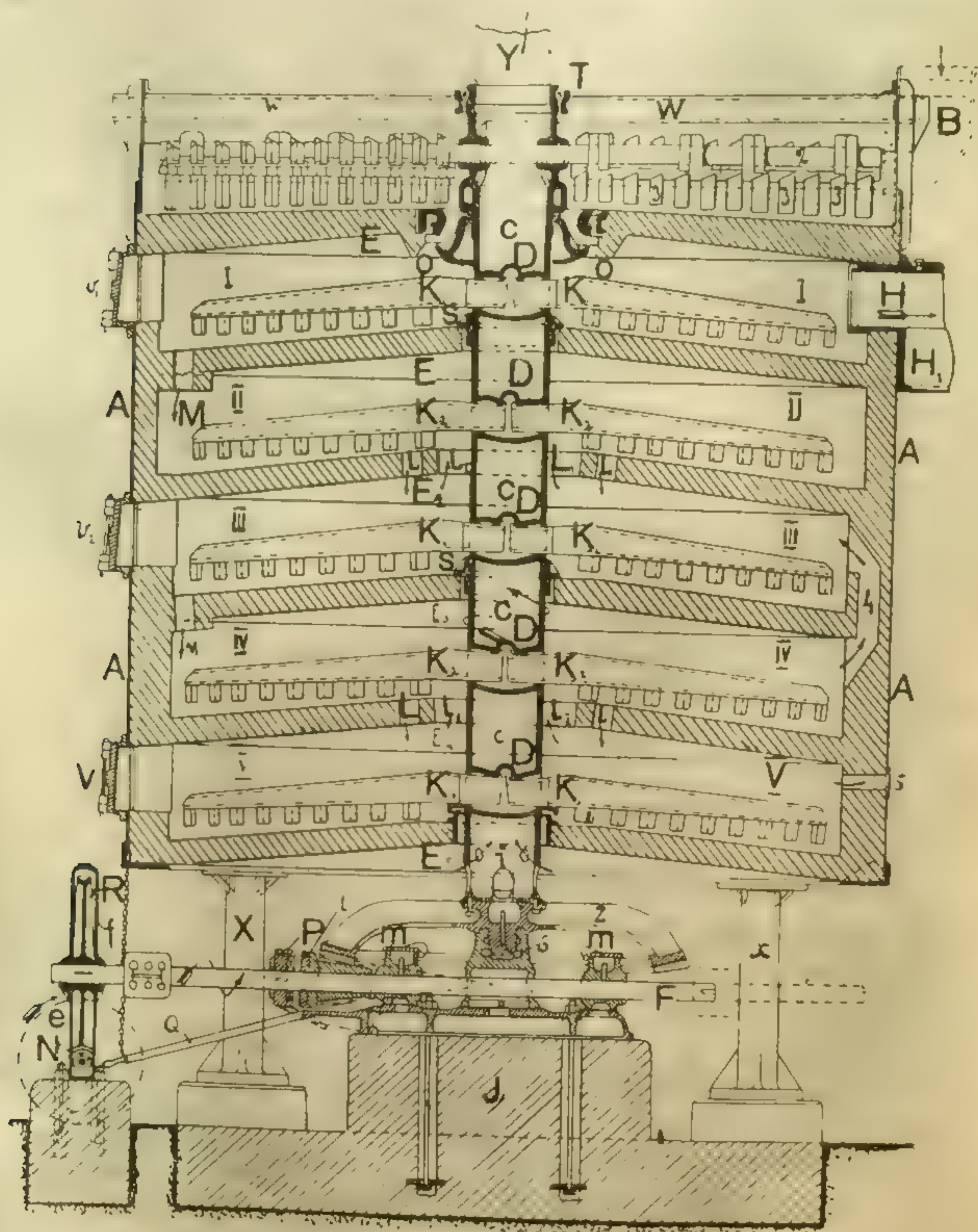
Печь Герресгоффа, изобретенная в 90-х годах прошлого столетия, постепенно вытесняла печи других изобретателей и главным образом печи, требующие ручной работы. В 1903 году в Европе и в Америке находилось более 400 печей Герресгоффа, в 1906 году — 874 печи, в 1908 — 1286 печей и в 1911 — 1812 печей. В 1916 году в дореволюционной России работало около 190 печей Герресгоффа на 27 сернокислотных заводах.

В настоящее время в СССР работают более 150 печей Герресгоффа (на 21 заводе).

Печь Герресгоффа (фиг. 36) представляет собою вертикальный железный цилиндр *A*, выложенный внутри огнеупорным кирпичом. Печь имеет 6 сферических, сделанных из огнеупорного кирпича, сводов — *E*, *E*₁, *E*₂, *E*₃, *E*₄ и *E*₅, образующих пять камер: *I*, *II*, *III*, *IV* и *V*. В центре печи помещается вращающийся полый чугунный вал с карманами, в которые вставляются гребки *K*₁, *K*₂, *K*₁, *K*₂ и т. д. Эти гребки снабжены зубьями, расположенными под углом в 45° (фиг. 37). При движении такого гребка по часовой стрелке колчедан, находящийся на сводах, будет передвигаться от центра печи к периферии. При направлении зубьев гребка в другую сторону, при том же направлении движения гребка, последний будет передвигать колчедан от периферии печи к центру ее.

Колчедан в виде мелочи (кусочки около 2 — 6 мм) загружается в карман *B*, откуда гребком 2 с зубьями 3 передвигается к валу печи. Колчедан, передвигаемый по этому верхнему своду *E*, не горит, ибо этот свод не находится в замкнутом пространстве. На этом верхнем своде колчедан подсушивается и поступает через кольцевое отверстие *o — o* на первый рабочий свод *E*₁, в камеру *I*, где происходит горение и где колчедан движущимися гребками *K*₁ — *K*₂ передвигается от центра печи к периферии. Через ряд отверстий *M*, находящихся на первом рабочем своде *E*₁, колчедан проваливается в камеру *II*, на второй рабочий свод *E*₂, где гребками передвигается к валу. Вблизи

вала имеются отверстия L, L , через которые колчедан проваливается на свод E_3 , где передвигается гребками от центра печи к периферии и т. д. На самый нижний свод E_5 колчедан поступает от центра печи,



передвигается гребками к периферии, где проваливается в виде огарка через отверстие (на чертеже не показанное) в вагонетку.

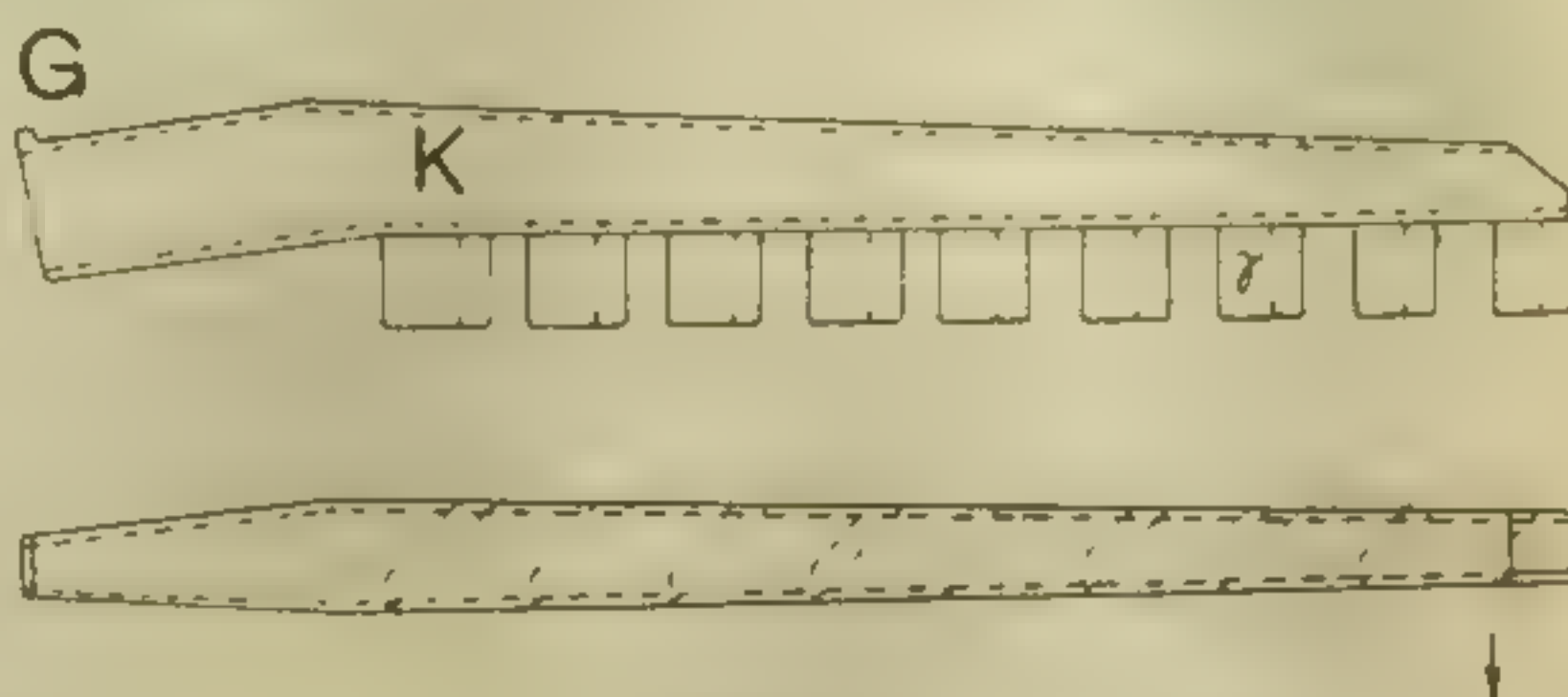
Необходимый для процесса горения колчедана воздух поступает в печь через отверстия 5, которые находятся в камере V. Газы движутся в направлении, обратном движению колчедана: именно из нижней камеры V они поступают через кольцевое отверстие L_1 в своде

E_4 в камеру *IV*, откуда через ряд каналов 4, находящихся в футеровке печи, поступают в камеру *III*. Из камеры *III* газы через кольцевое отверстие L_1 , находящееся в своде E_2 , поступают в камеру *II* и т. д. Из камеры *I* газы выходят через канал H в сборную трубу.

Полый вал c покоится на подпятнике 6 и вращается со скоростью около 1 оборота в минуту; для его вращения служит система конических шестерен z, t . Вал c охлаждается атмосферным воздухом, который поступает через отверстия 7, находящиеся снизу вала, и выходит из верхней части его через трубу $У$.

Температура в печи, в особенности в камере *II*, достигает $650 - 680^\circ \text{C}$, вследствие чего нередко случаи поломки чугунных гребков. Сломанные гребки легко заменяются новыми, для чего печь оста-

навливают с таким расчетом, чтобы конец сломанного гребка приходился против дверки (V_1, V_2 или V_3). Оставшийся на валу конец гребка особым инструментом приподнимают, вследствие чего прилив G (фиг. 37) выходит из паза D (фиг. 36) и гребок свободно вынимается из вала. Вставленный в приподнятом положении новый гребок под влиянием собственного веса опускается, благодаря чему отросток G на конце гребка попадает в паз D (фиг. 36).



Фиг. 37.

Выгорание серы в колчедане на каждом своде печи и температуры газа в камерах *I, II, III, IV* и *V* представлены в следующей таблице:

% S в колчедане, поступающ. в камеру	<i>I</i> — 47,81	Темпер. в	<i>I</i> камере	560°
" " " " " "	<i>II</i> — 33,07	" во	<i>II</i> "	655°
" " " " " "	<i>III</i> — 15,90	" в	<i>III</i> "	480°
" " " " " "	<i>IV</i> — 3,42!	" "	<i>IV</i> "	375°
" " " " " "	<i>V</i> — 1,94	" "	<i>V</i> "	265°
" " " огарке, выходящем из камеры	<i>V</i> — 1,44			

В печи Герресгоффа, имеющей обычно диаметр 3,5 м и высоту цилиндрической части также 3,5 м, в течение суток можно сжечь до 3 т серного колчедана, содержащего 45—51% S. Расход мощности на вращение вала печи незначителен и не превышает $\frac{1}{2}$ лощ. силы.

Наблюдение за такими печами очень несложно, и есть заводы, где за 20—30 печами наблюдает один рабочий. При нормальной работе в огарке остается не более 1—1,5% S.

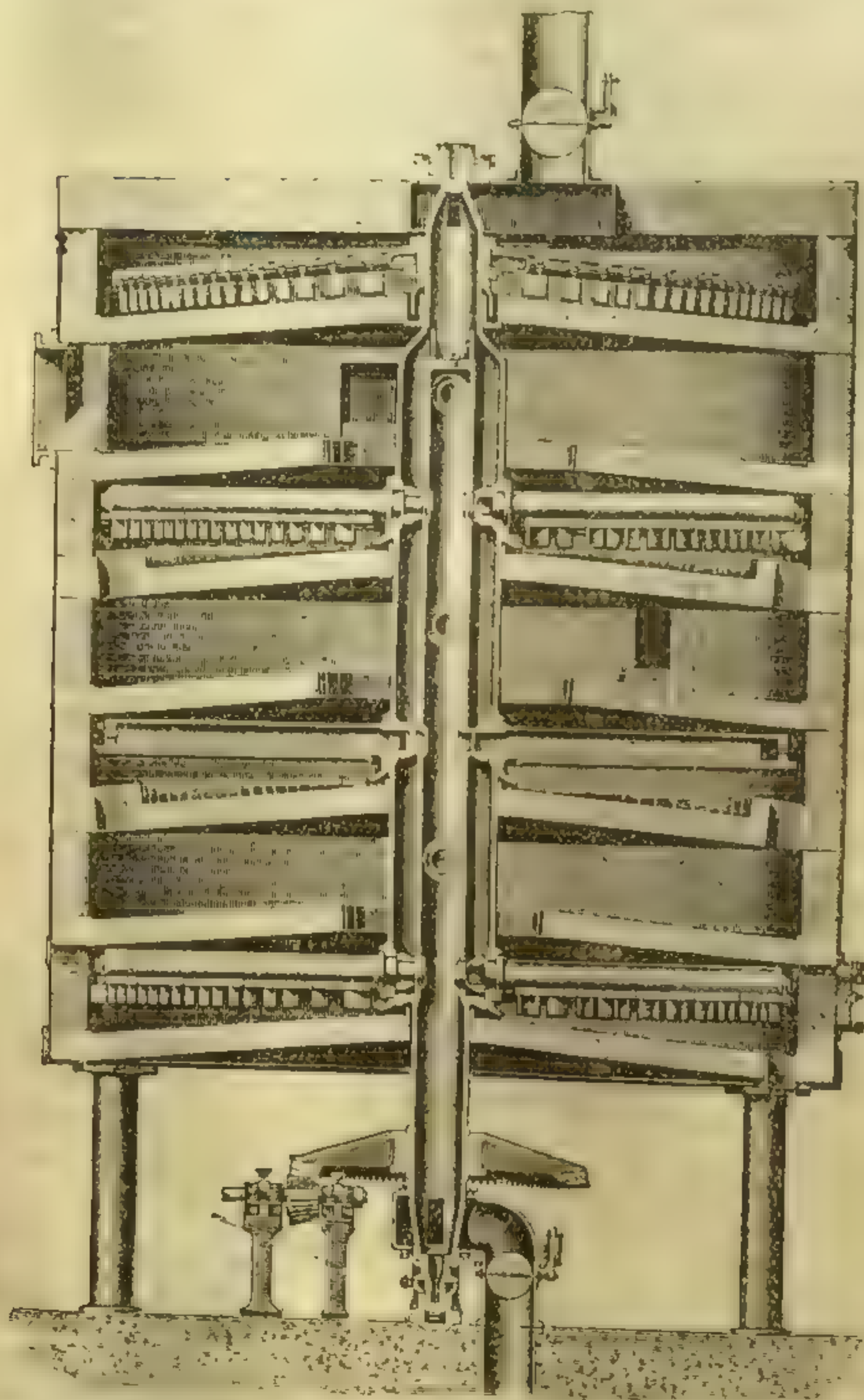
В настоящее время в Европе имеется более 2000 печей Герресгоффа и более 1000 печей — в Америке.

Печи Герресгоффа имеют сравнительно небольшую суточную производительность (в них можно обжечь максимум 3 *t* серного колчедана в сутки). Такая невысокая производительность при крупном современном масштабе сернокислотных заводов недостаточна. Поэтому

теперь строят печи большей производительности, а именно от 6 до 18 *t* колчедана, сжигаемого в сутки. В Америке нередко применяют печи с суточной производительностью свыше 20 *t* (до 40 *t*).

Существует довольно много различных типов печей, подобных печам Герресгоффа, отличающихся деталями и производительностью.

В новейшей печи Герресгоффа, изображенной на фиг. 38, в течение суток можно сжечь до 12½ *t* серного колчедана. Новейшая печь Герресгоффа имеет семь рабочих сводов. В этой печи не только вал, но и гребки охлаждаются воздухом, который поступает снизу вала в центральную трубу, находящуюся внутри вала,



Фиг. 38.

и нагнетается вентилятором. Из этой трубы воздух поступает в гребки, которые по длине разделены вертикальной перегородкой, не доходящей до конца гребка. Воздух в гребке идет по направлению от центра к его концу, огибает у конца его перегородку и, возвращаясь, идет по направлению к валу по смежному каналу, откуда поступает в кольцевое пространство, образованное собственно валом и

центральной трубой. Из этого кольцевого пространства воздух выходит в атмосферу.

Гребки новейшей печи Герресгоффа снабжены ребрами, на которые надеваются зубья. Следовательно в случае поломки зубьев последние можно заменить новыми, не охлаждая печь, т. е. делая это „на ходу“. Для этого требуется лишь остановить печь на несколько минут.

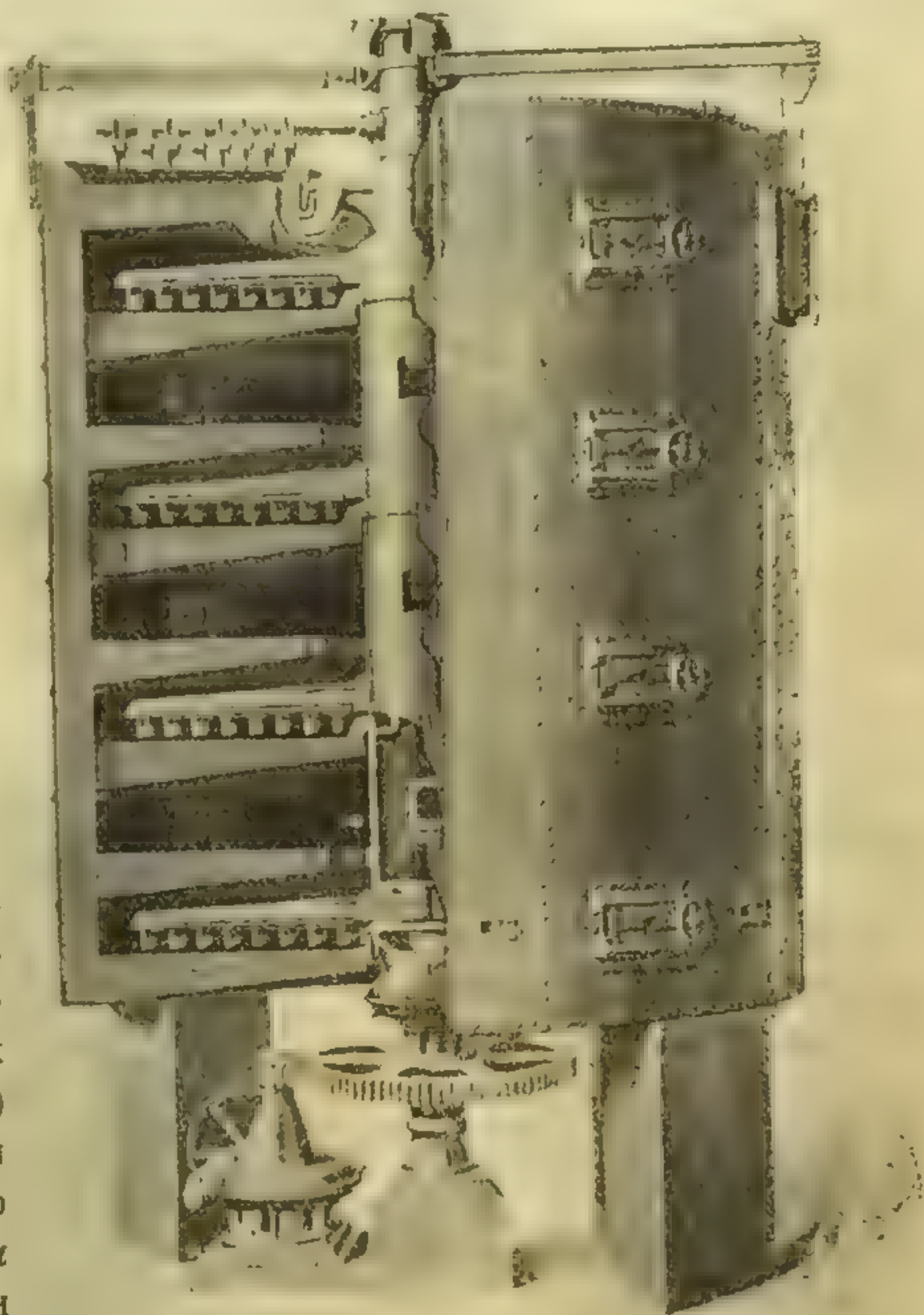
Поломки самих гребков почти не наблюдается.

В Германии в последние годы находят распространение печи системы Гумбольта (Humboldt) и Лурги (Lurgi). Печи Лурги (фиг. 39) конструируют производительностью от 6 до 10 т колчедана, сжигаемого в сутки.

Печь имеет семь сводов, на которых происходит горение колчедана. На шеститонную печь требуется двигатель мощностью в 0,7 лош. сил. Кроме того, 0,3 лош. силы на вентилятор, который нагнетает воздух (10 куб. м в минуту) в вал и гребки для их охлаждения. Диаметр такой печи 4 м. На 1 кв. м площади сводов в сутки можно обжечь 105 кг серного колчедана, содержащего 45—50% S. Восемнадцатитонные печи Лурги требуют двигатель в 2 лош. силы. Расход на вентилятор (30 куб. м воздуха в минуту) — 1,2 лош. силы. Диаметр печи — 6,5 м.

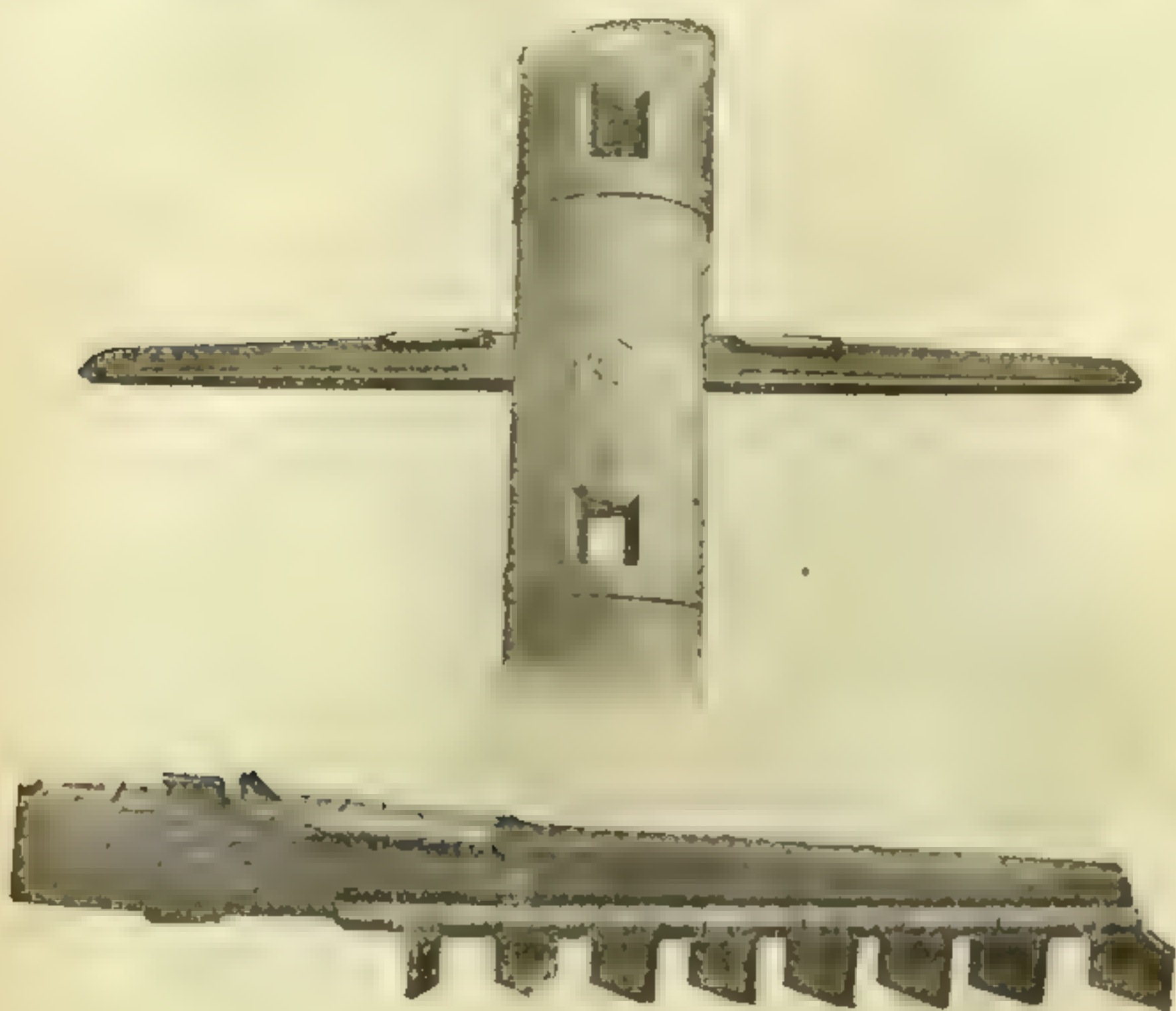
Воздух для охлаждения нагнетается в нижнюю часть вала, затем поступает в гребки, охлаждает их, поступает в вышерасположенные два гребка, снова в вал и т. д.

Гребки в случае поломки могут быть быстро заменены новыми. Кроме того гребки имеют съемные зубья, позволяющие их быструю замену новыми. На фиг. 40 изображен вал печи с гребками (без



Фиг. 39.

зубьев), а ниже — гребок с надетыми на него съемными зубьями. Так как температура печи, в особенности в верхних этажах, высока, то

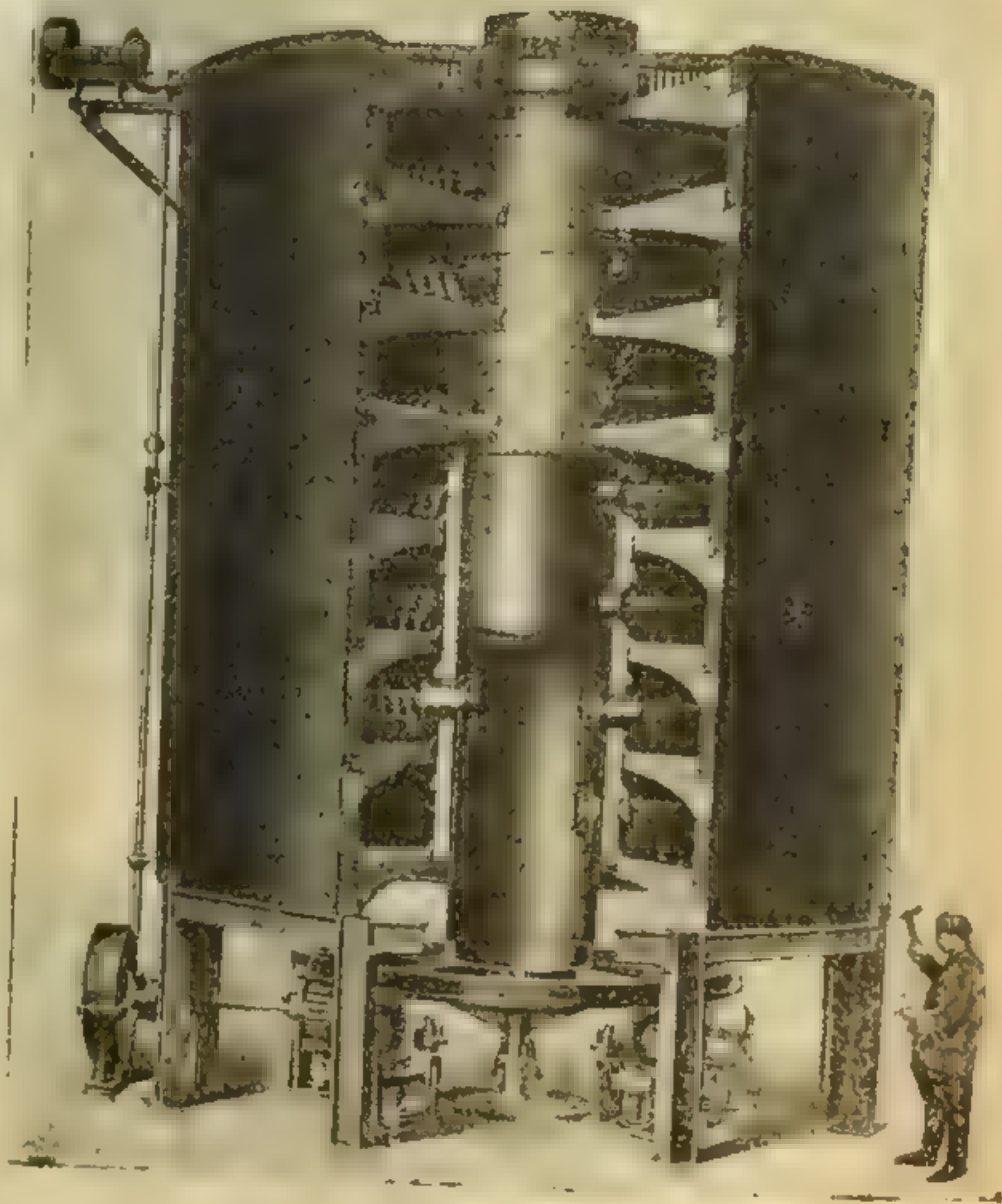


Фиг. 40.

зубья сравнительно быстро изнашиваются, поэтому замена их новыми является необходимой. Гребок, охлаждаемый воздухом, почти не деформируется, а если бы даже и сломался, то легко и быстро может быть заменен новым. Существует довольно много типов механических печей, похожих на печи Лурги и новейшую печь Герресгоффа.

Вместо воздуха, как охлаждающего средства для вала и гребков печи, применяют воду.

В последние годы за границей, в особенности в Америке, применяют печи Ведже (Wedge), в которых в течение суток можно сжечь до 40 т серного колчедана. Такая печь, изображенная на фиг. 41, имеет семь этажей и гребки, охлаждаемые водой. Для этого внутри полого вала проходит ряд трубок. Для каждого гребка имеются две трубки: одна для воды, поступающей в гребок, и одна для отработанной воды, выходящей из гребка. Вал имеет большой диаметр (1 м), снаружи обложен огнеупорным кирпичом, с целью защиты его от жара, и внутри охлаждается воздухом, который вдувается вентилятором.



Фиг. 41.

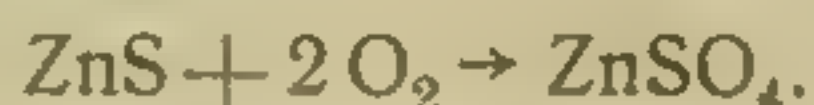
Гребки имеют зубья (такие же, как и в новейшей печи Герресгоффа или Лурги), позволяющие, в случае поломки, произвести замену новыми. При производительности в 35—40 т серного колчедана печь Ведже имеет диаметр 6 м (внутри) и высоту около 10 м.

В 1924 году в Европе и в Америке находилось в работе более 400 печей Ведже; в СССР имеется лишь одна печь Ведже (на целлюлозной фабрике). В настоящее время на заводах СССР вводятся десятитонные печи Гумбольта, которые можно рассматривать как стандартные печи. Кроме печей Гумбольта работают печи Барта (системы Браг-Мо'рица), Лурги и пр.

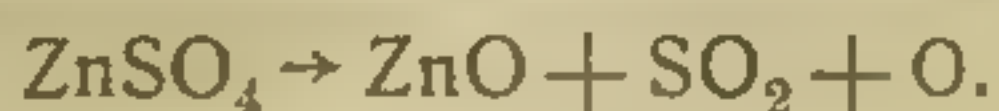
Для обжига „хвостов“, получаемых на флотационных заводах при обработке медистых колчеданов, применяют особые печи, иногда с винтообразными сводами (напр. печи Браг-Лорена и др.). При сжигании „хвостов“ получаемые обжиговые газы содержат большой процент пыли.

Печи для обжига цинковой обманки.

Обжиг цинковой обманки (ZnS) совершается как бы в две фазы, которые практически не разделяются. Прежде всего ZnS кислородом воздуха окисляется в ZnSO_4 :



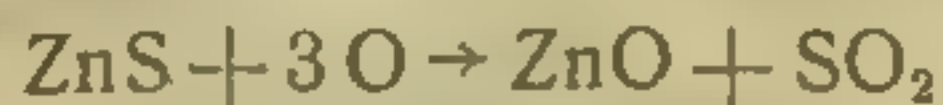
Эта реакция протекает при относительно невысокой температуре (400—500°). Для диссоциации ZnSO_4 необходима температура свыше 750°



Для диссоциации образовавшегося ZnSO_4 приходится затрачивать топливо.

Печи устраиваются таким образом, что в верхних частях печи происходит окисление ZnS до ZnSO_4 , а в нижних — за счет тепла, полученного от горения какого-либо топлива, совершается вторая реакция — диссоциация ZnSO_4 .

Схематически реакцию окисления ZnS можно написать так:



(эта реакция получается при суммировании вышеприведенных двух реакций).

Цинковая обманка обжигается в ручных или же механических печах. Ручные печи для обжига цинковой обманки отличаются от ручных колчеданных печей для мелочи лишь тем, что первые имеют муфеля, т. е. камеры, в которых происходит процесс окисления ZnS до SO_2 и ZnO . Продукты горения топлива, которое необходимо при обжиге ZnS , не смешиваются с образующимся SO_2 благодаря устройству муфелей.

Из ручных печей для обжига ZnS известна печь Газенклевера (Hasenclever), в принципе не отличающаяся от печей Малетра или Шаффнера для колчеданной мелочи.

Для полного обжига ZnS необходима температура около $800-900^{\circ}C$. Расход топлива (каменный уголь) составляет несколько более 10% от веса обжигаемой руды.

В настоящее время для обжига ZnS с успехом применяют механические печи.

Большим распространением пользуется механическая печь Спирлета (Spirlet), изображенная на фиг. 42. Цилиндрическая печь состоит из пяти круглых сводов a, b, c, d и e , из которых только на четырех происходит обжиг цинковой обманки. Нечетные своды неподвижны (т. е. своды a, c и e), четные же своды (b и d) могут вращаться вокруг своей воображаемой оси. Своды сделаны из огнеупорных кирпичей, и в своды, за исключением нижнего e , вделаны керамиковые зубья. Нижний свод e снизу подогревается, для чего имеется полугенераторная топка A (для каменного угля). Генераторный газ идет по каналу B ; в верхней части его по боковым каналам f, f в канал поступает вторичный воздух, необходимый для горения генераторного газа. Продукты горения поступают в камеру D , находящуюся под сводом e , обогревают последний (для обогрева всей площади свода камера имеет вертикальные перегородки) и поступают в канал E , откуда идут в боров F .

Необходимый для процесса обжига цинковой обманки воздух поступает через отверстие K в канал L , где частично подогревается (от канала E), и горячим по каналу i поступает в печь.

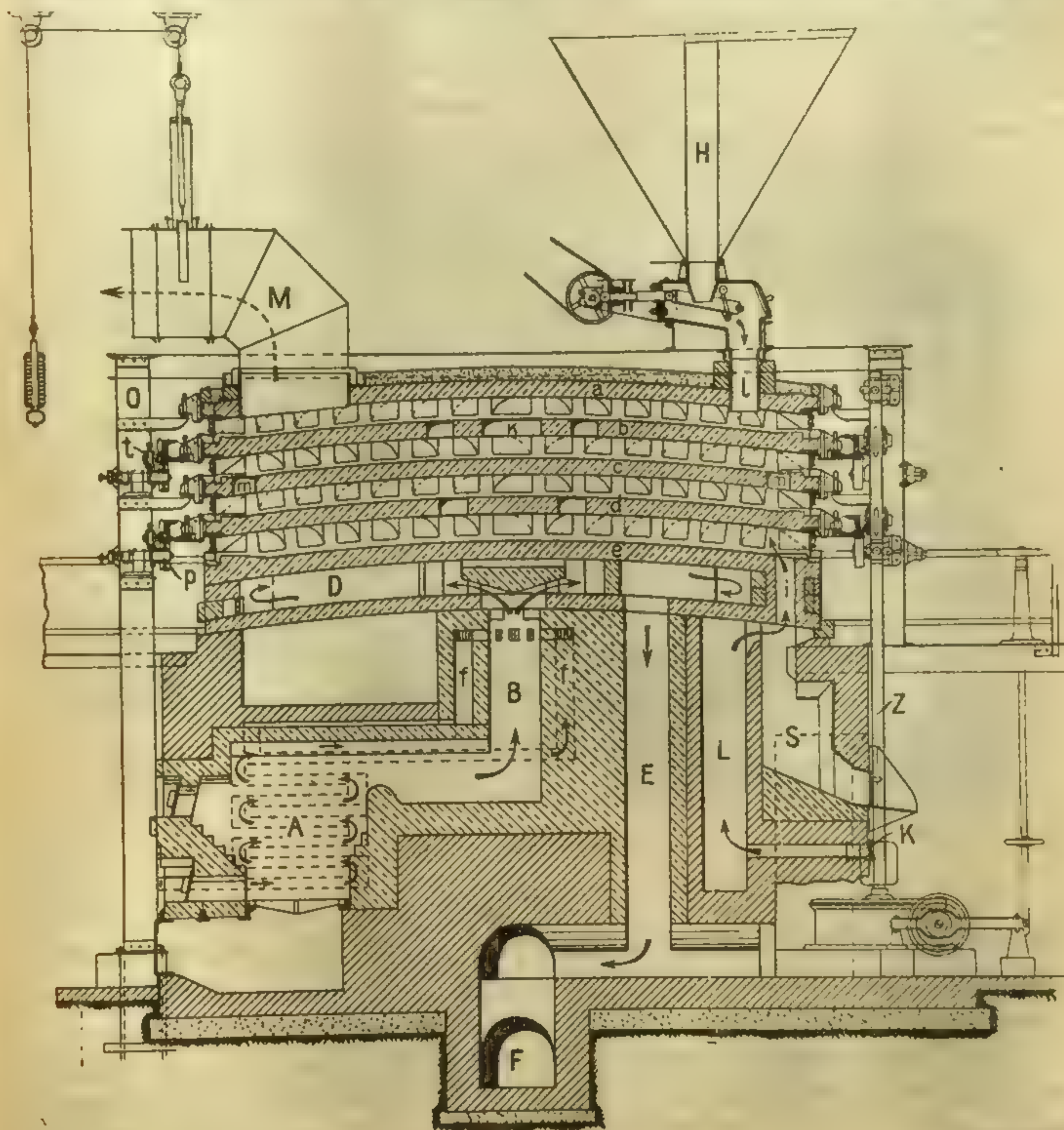
Подлежащая обжигу цинковая обманка загружается в воронку H , откуда через канал l равномерно поступает в печь.

Газы, содержащие SO_2 , выходят из печи через трубу M .

Проследим теперь, каким образом происходит перемещение обжигаемой цинковой обманки с одного свода на другой — нижележащий. В этой печи, как видно из чертежа, отсутствует центральный вал с насаженными на него гребками с зубьями, как это имеет место в печах Геррессгоффа и им подобных.

Как было указано выше, своды a, c и e неподвижны, а своды b и d вращаются. Цинковая обманка из воронки H через канал l поступает на вращающийся свод b . В свод a вделаны зубья, расположенные по отношению к радиусу печи под определенным углом. Совершенно безразлично, будут ли двигаться зубья и передвигать цинковую обманку или же зубья будут неподвижны, а будет вращаться свод, на котором слоена цинковая обманка, подлежащая перемещению. В нашем случае свод a (с зубьями) неподвижен, а вращается свод b . Благодаря этому цинковая обманка передвигается

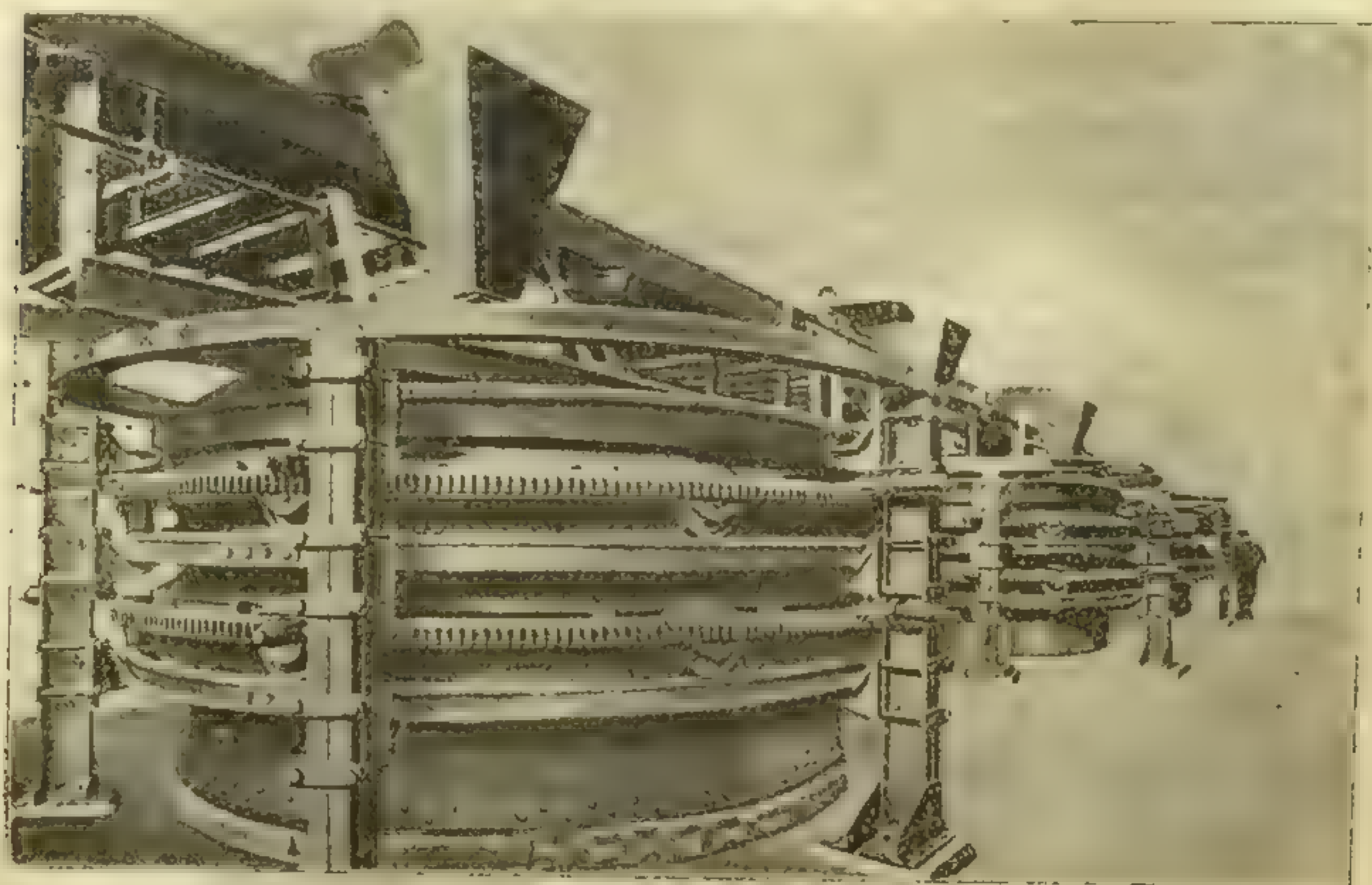
от периферии печи к центру ее. В центре свода *b* имеется отверстие *k*, через которое обманка сыпается на неподвижный свод *c*. Но так как свод *b* вращается, а в него вделаны зубья, то последние перемещают обманку от центра печи к периферии (направление зубьев противо-



Фиг. 42.

положное, чем в своде *a*). У периферии обманка через отверстия *m* сыпается на вращающийся свод *d*, где происходит та же картина, что и на своде *b*. Наконец обманка попадает на самый нижний неподвижный свод *e*, обогреваемый снизу. На этом своде происходит окончательный обжиг обманки (диссоциация образовавшегося ZnSO_4), которая уже в форме цинкового огарка (ZnO) через отверстие *i* поступает в приемник *S*, откуда периодически выгружается.

Воздух и образовавшиеся газы (содержащие SO_2) движутся в направлении, противоположном движению обжигаемой обманки, по тем же самым отверстиям. Вращение сводов b и d осуществляется при помощи относительно несложного приспособления. По периферии печи имеется шесть вертикальных балочек O , к которым укреплены неподвижные своды a , c и e . Вращающиеся своды обрамлены зубчатой рейкой, которая соприкасается с маленькими вращающимися на вертикальном валу z шестеренками. При вращении этих шестеренок вращается следовательно и весь свод.



Фиг. 43.

Вращающиеся своды обтянуты рельсами t , которые свободно катаются на роликах p . Это устройство особенно понятно при рассмотрении фотографии печей Спирлет (фиг. 43), где по неподвижным рельсам катаются ролики, укрепленные к сводам.

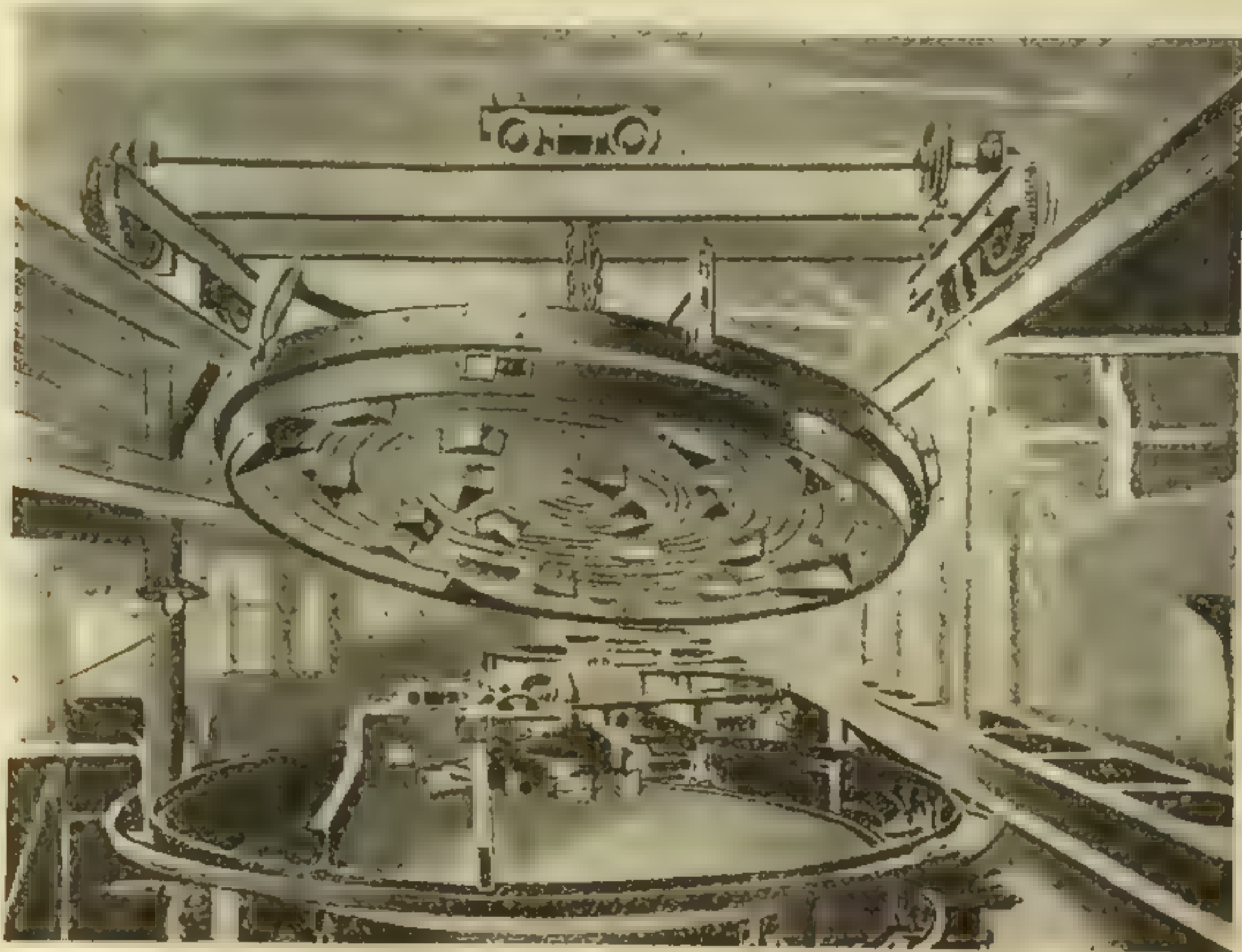
Для того чтобы газы не проникали в атмосферу помещения из печи, своды последней снабжены особыми песочными затворами (типа гидравлического затвора). На фиг. 44 изображен один поднятый свод печи Спирлет; видны зубья, вделанные в свод печи.

Печи Спирлет выгодно отличаются от обычных механических печей, так как совершенно не имеют металлических частей, подверженных деформации. Эти печи, конечно без подогрева нижнего свода, с успехом можно применять и для обжига серного колчедана.

В одной печи Спирлет, состоящей из пяти сводов, в течение суток можно обжечь от 5 до 8 т цинковой обманки. На одну печь (на вращение сводов) требуется мотор в одну лош. силу.

В последние годы печи Спирлет стали строить большой производительности. Именно строят печи, состоящие из восьми сводов, диаметром в 5 500 мм. Суточная производительность печи составляет 12—13 т цинковой обманки. Расход угля составляет 5—6% от веса цинковой обманки.

Содержание серы в цинковом огарке (ZnO) варьирует в пределах от 0,5 до 3%, что зависит от состава обжигаемой обманки. Напр. при обжиге алжирской цинковой обманки, состав которой приведен на стр. 60, содержание серы в продукте обжига (огарке) составляет 2%.



Фиг. 44.

Печи Спирлет с каждым годом получают все большее и большее распространение на сернокислотных заводах. В СССР печи Спирлет эксплуатируются на Кавказе.

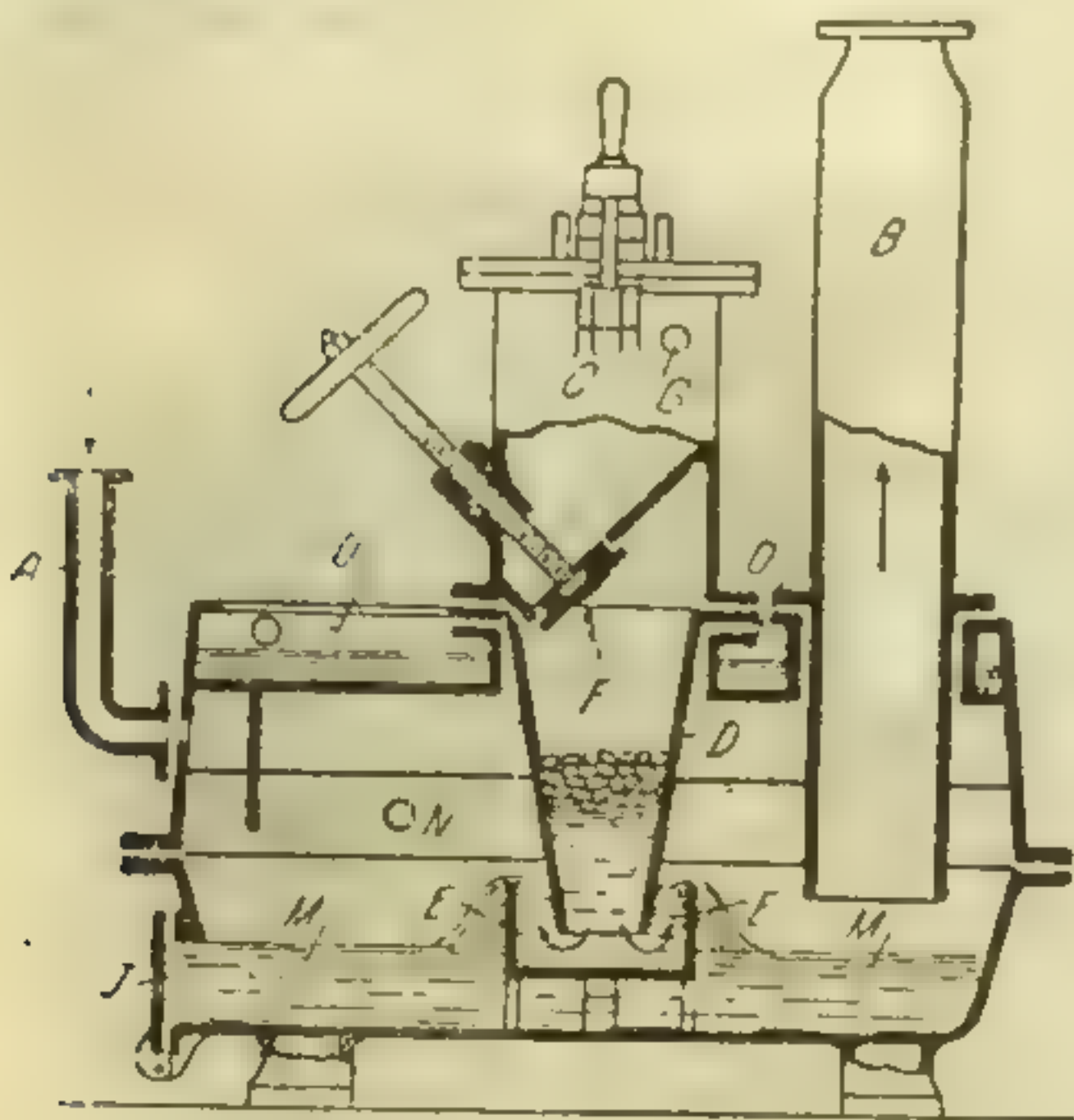
Печи для сжигания серы.

Для сжигания серы с целью получения SO_2 применяют печи различной конструкции.

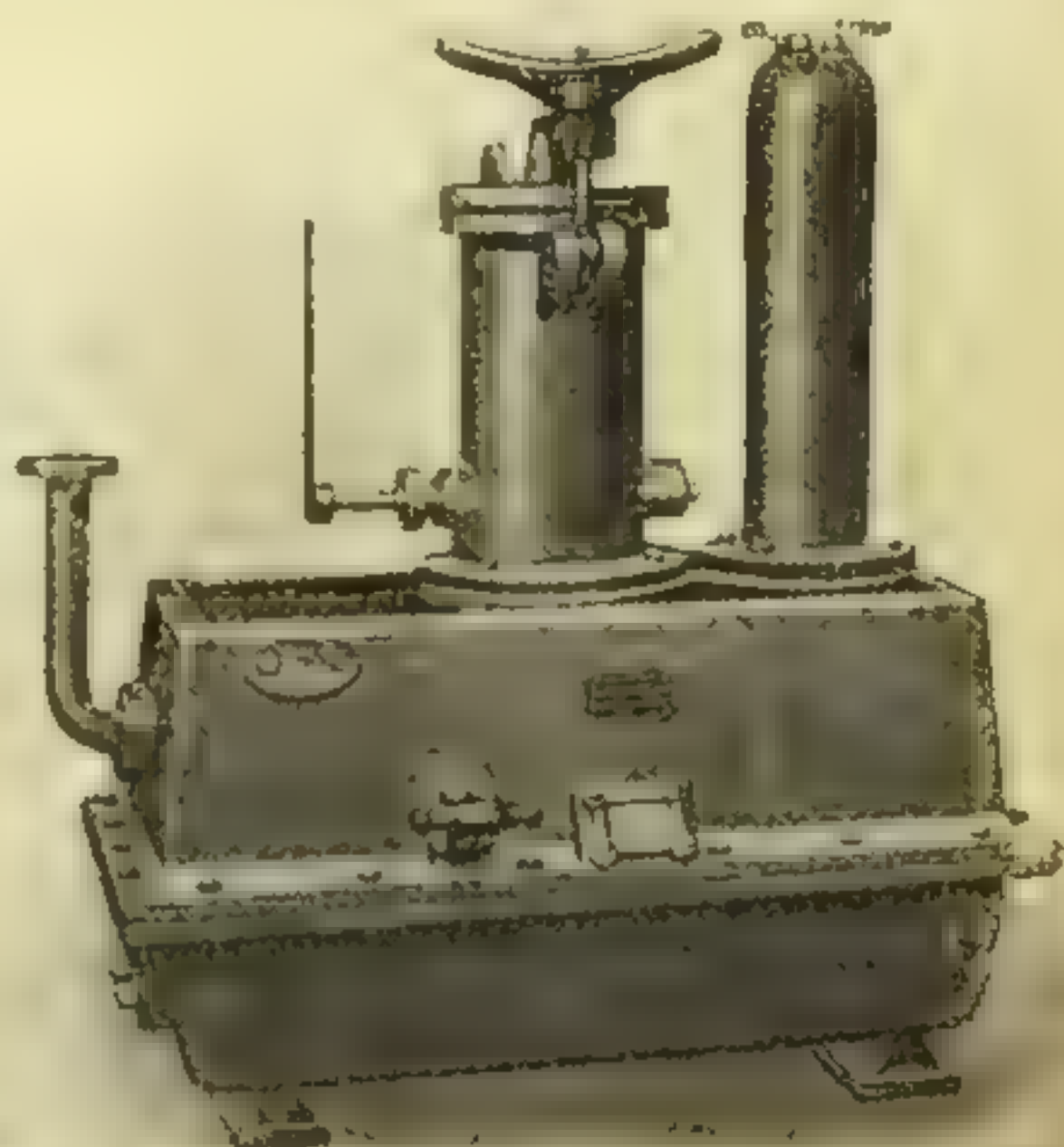
На фиг. 45 изображена печь Саксонской машиностроительной фабрики. Сера загружается в цилиндр С, откуда попадает в воронку F, где плавится за счет тепла, образующегося в самой печи при сгорании серы. Расплавленная сера попадает в приемник E, откуда разливается по дну печи слоем M, сгорая в SO_2 . Необходимый для процесса горения воздух поступает в печь через трубу A. Для вывода SO_2 служит труба B. Верх печи D, с целью предохранения ее от разрушения, охлаждается водой. Шлак, остающийся в печи после сгорания серы, вследствие ее нечистоты периодически выпускается через люк J. Внешний вид такой печи с одним приспособлением для загрузки показан на фиг. 46. Для ввода воздуха, который следует вводить под некоторым давлением (для чего применяют вентиляторы), служит труба A,

показанная слева печи. Для наблюдения за процессом горения серы с каждой стороны печи имеются два глазка, закрываемые слюдой.

Описанная печь строится различной величины (с площадью горения серы от 0,14 до 1,72 кв. м) и в состоянии сжечь от 75 до 935 кг серы в сутки.



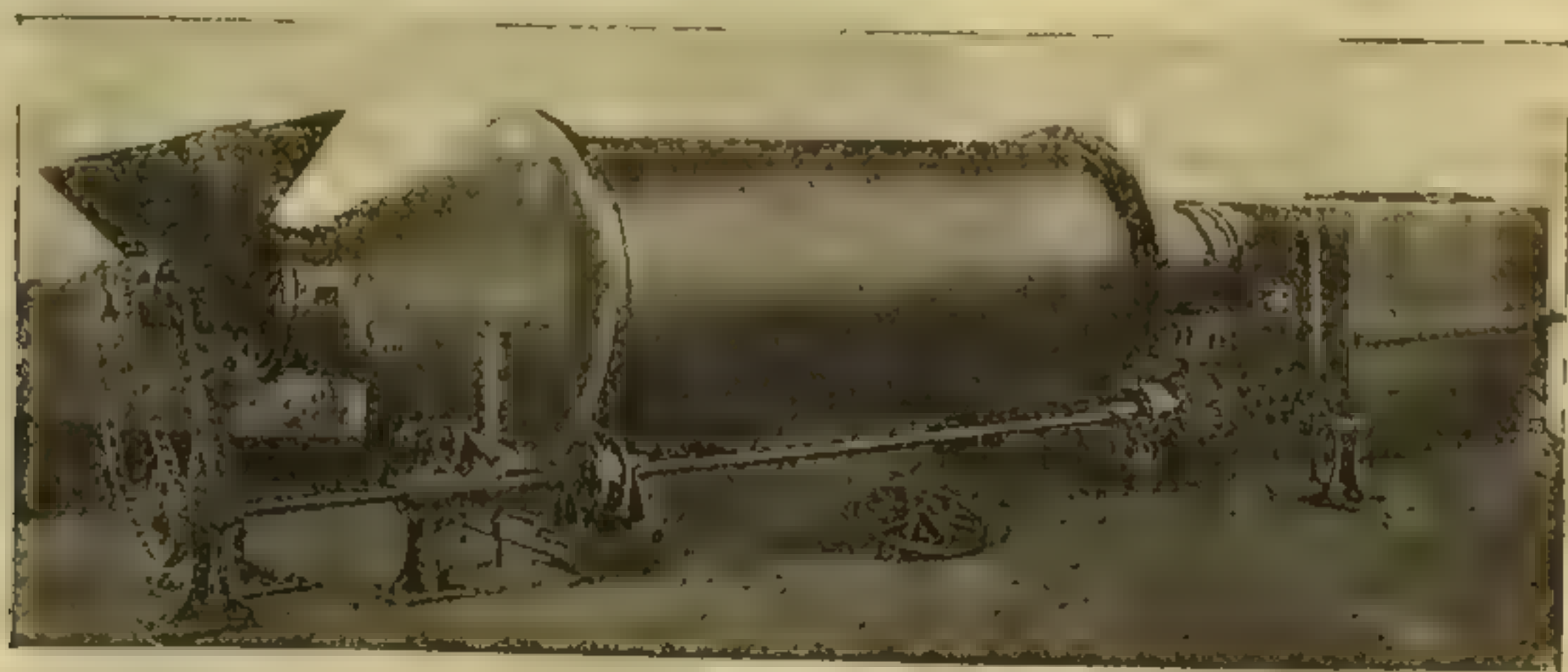
Фиг. 45.



Фиг. 46.

Для сжигания серы в настоящее время нередко применяются механические печи.

Такая печь, применяемая главным образом в Америке, изображена на фиг. 47. Эта печь представляет собою вращающийся на ро-



Фиг. 47.

ликах чугунный цилиндр, внутри футерованный огнеупорным кирпичом. Для непрерывной подачи серы служит воронка (с левой стороны), снизу снабженная бесконечным винтом.

Газы, содержащие SO_2 , выходят у другого конца печи. Для ввода воздуха, необходимого для процесса горения серы, на левом конце печи имеются отверстия. Перед пуском печи в ход ее предварительно разогревают (дровами или углем), а в дальнейшем процесс поддерживается за счет теплоты горения самой серы. В такой печи, имеющей

длину 4,88 м и диаметр 1,22 м, в течение суток можно сжечь около 3 т серы. В Америке подобные печи конструируют производительностью до 60 т серы, сжигаемой в сутки.

Газы, выходящие из печи, содержат около 12—15% SO_2 , 10—11% O_2 ; остальное приходится на азот. Столь высокая концентрация газа в смысле содержания в нем SO_2 , заставляет при эксплуатации контактных установок разбавлять печной газ воздухом до содержания в нем 9—10% SO_2 , при камерных установках—до 7—9% SO_2 .

В последние годы в Америке для контактных сернокислотных заводов применяются особые печи для сжигания расплавленной серы. Последнюю расплавляют и пульверизируют в приборах, напоминающих нефтяные форсунки. В печь, для процесса горения серы, вводят тщательно высушенный воздух. Тепло горящих газов, содержащих SO_2 , используют для расплавления серы.

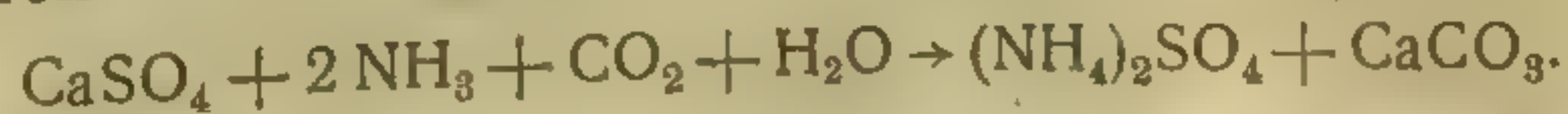
Печи для получения SO_2 из газоочистительной массы.

Для сжигания газоочистительной массы применяют печи, сконструированные по принципу печей Герресгоффа. Так как процесс обжига, т. е. окисление серы газоочистительной массы, протекает значительно быстрее, чем процесс обжига серного колчедана, в котором сера довольно прочно соединена с железом (в форме FeS_2), то для обжига массы с успехом применяют двух-или трехэтажные печи. Такая трехэтажная печь изображена на фиг. 48.

Вал и гребки этой печи охлаждаются воздухом. Так как эта печь в принципе не отличается от печей Лурги, кроме меньшего количества сводов, то описание устройства ее мы здесь не приводим.

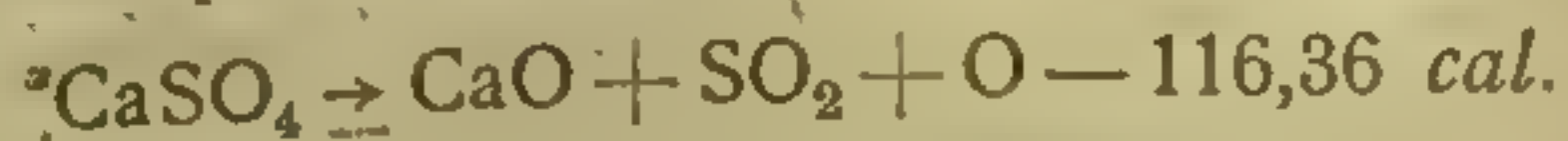
Печи для получения SO_2 из гипса.

Гипс, как сырье для фабрикации серной кислоты, начал применяться в Германии во время европейской войны. В виду острого недостатка в Германии серного колчедана там стремились не только получать из гипса серную кислоту, но и заменить последнюю в производстве сульфата-аммония. Эта задача была решена, и сульфат-аммоний стали изготовлять насыщением взмученного в воде гипса аммиаком и углекислотой:

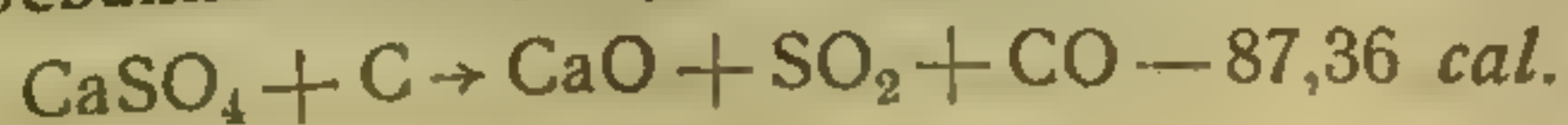


На заводе бывш. Ф. Байер в Германии (Лeverкузен) сернистый газ получают при нагревании смеси, состоящей из безводного гипса (ангидрита), глины и песка.

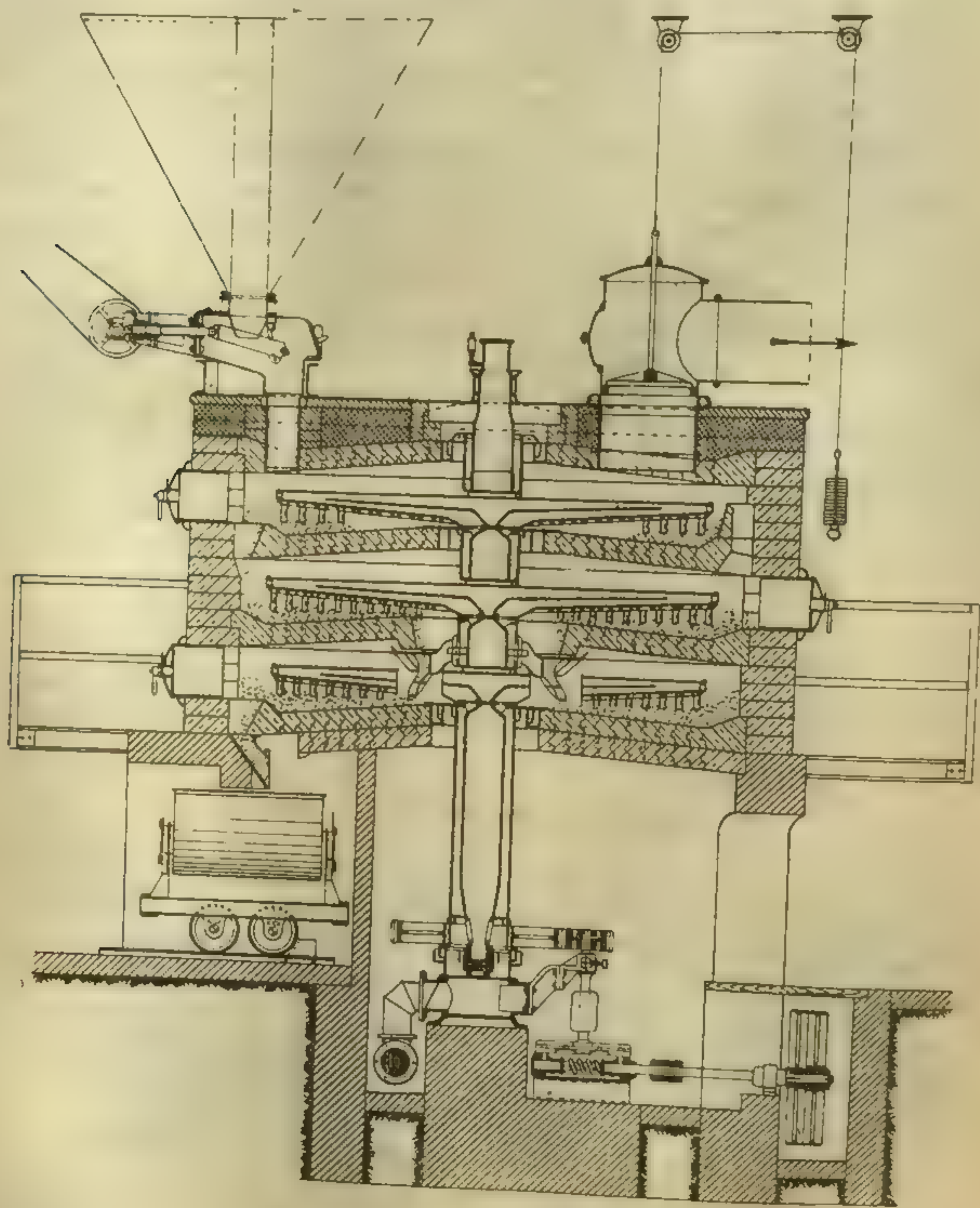
Разложение CaSO_4 начинается лишь при $t^\circ = 1350^\circ \text{C}$. На разложение требуется затратить 116,36 cal.



При нагревании CaSO_4 с углем требуется только 87,36 cal:



Таким образом становится совершенно ясным, что в присутствии угля процесс диссоциации гипса идет с меньшей затратой тепла. Кроме того упругость паров SO_2 в присутствии угля должна быть выше, чем без угля.



Фиг. 48.

На практике, как было указано выше, берут смесь CaSO_4 , угля, песка и глины. Смесь составляют таким образом, чтобы на 1 часть CaO приходилось две части $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ (где $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Это делают с целью получения твердого продукта обжига вполне определенного состава. Продукт обжига представляет собою прекрасного качества цемент, не уступающий портландскому цементу. Кроме того

угля берут
по реакции
Проце

$\text{CaSO}_4 - \text{S}$

Обжи
ческой вра
имеет 50 л
щается вра
цементного

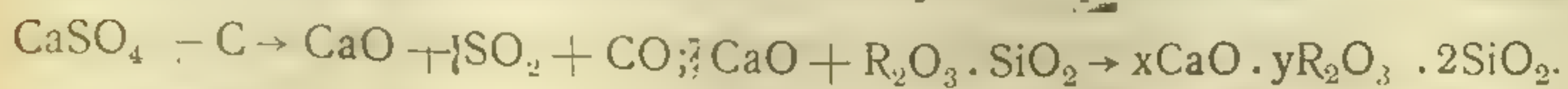
ченным к
лятором
стоянно в
в сутки.

Вмес
будучи в
деленном
отношени

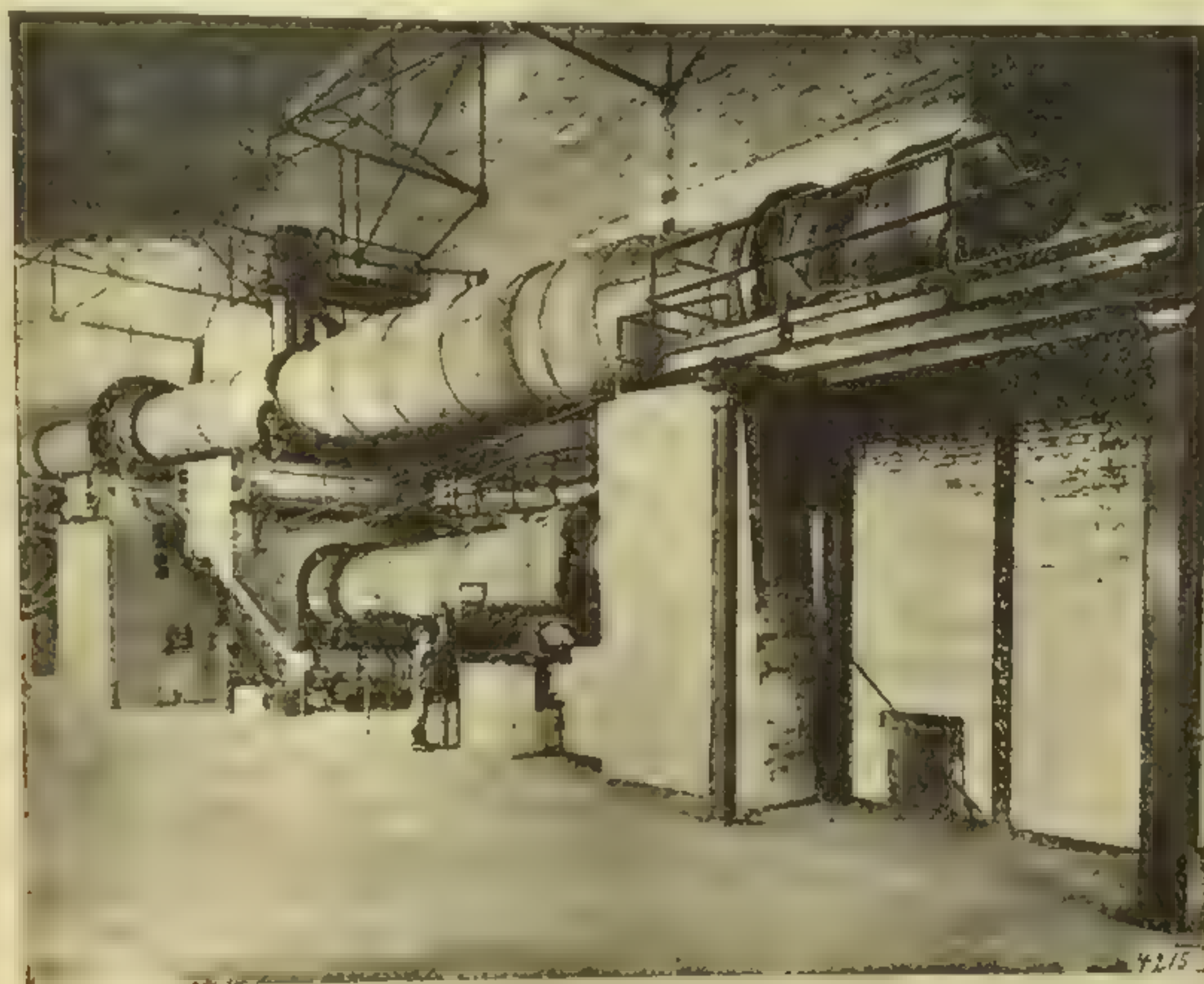
Сме
риалы пр
применя
грубого
измельча

угля берут почти вдвое меньше того количества, которое требуется по реакции: $CaSO_4 + 4C \rightarrow CaS + 4CO$.

Процесс может быть выражен следующей реакцией:



Обжиг смеси вышеуказанных материалов осуществляют в цилиндрической вращающейся печи, напоминающей собою цементную печь. Печь имеет 50 м длины и 2,5 м в диаметре (фиг. 49). Под печью помещается вращающийся барабан для охлаждения полученного в печи цементного клинкера. Печь отапливается пылевидным топливом (измель-



Фиг. 49.

ченным каменным углем), которое вдувается в печь особым вентилятором (на рис. 49 справа). С противоположной стороны печи постоянно вводится смесь сырых материалов в количестве около 100 т в сутки.

Вместо песка и глины применяют глинистый сланец, который будучи введен в печь в смеси с $CaSO_4$ и углем (лучше коксом) в определенном количестве, дает требуемого качества цемент. В этом сланце отношение R_2O_3 к SiO_2 составляет 1:2.

Смесь сырых материалов тщательно измельчают. Все сырые материалы применяют в безводном состоянии. Вместо гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) применяют ангидрит ($CaSO_4$). Уголь, кокс и глинистый сланец после грубого измельчения подсушивают в сушильных барабанах, затем измельчают, смешивают и вводят в цилиндрическую печь.

Выходящие из печи газы содержат 6—7% SO_2 .

Цементный клинкер подвергают измельчению. Обычно полученный таким способом цемент смешивают с доменным шлаком (доменный цемент). Последнего прибавляют около 70% и получают цемент прекрасных качеств.

Из 100 т ангидрита (CaSO_4) получается теоретически 72 т серной кислоты и 62 т цемента. Практически серной кислоты получается около 80% (при работе по контактному способу).

Одна печь в течение месяца дает около 2800 т серной кислоты и 3000 т цемента.

По другому способу, применяемому в Германии на металлургических заводах в Дюисбурге, куски ангидрита (безводного гипса) величиною с кулак смешиваются с коксом (в пропорции 4 и 1), и полученную смесь обжигают в генераторе с вращающейся колосниковой решеткой, куда под давлением вдувается воздух.

Под влиянием окиси углерода дымовых газов [происходит восстановление серной кислоты гипса в SO_2]



Впуск воздуха регулируют таким образом, чтобы возможно больше получилось в дымовых газах CO .

Один генератор в сутки может переработать около 15 т смеси ($\text{CaSO}_4 + \text{C}$) и дает около 4 т SO_2 .

После процесса обжига куски CaSO_4 , давая CaO , сохраняют свою первоначальную форму и после опрыскивания водой рассыпаются в мельчайший порошок, который может служить как удобрильная известь.

При этом процессе удается выделить из CaSO_4 около 80% S в виде SO_2 .

По первому способу из гипса в Германии во время войны (1916—1918 гг.) было получено около 100 000—150 000 т серы в виде SO_2 .

Контроль работы печей для получения SO_2 .

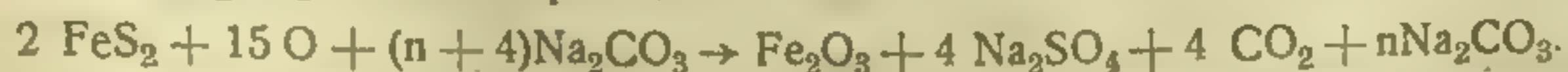
При правильном режиме печей, служащих для получения SO_2 , стремятся, во-первых, утилизировать по возможности всю серу, находящуюся в исходном сырье, т. е. по возможности стремятся окислить всю серу до SO_2 , а во-вторых — стремятся получить газ надлежащей концентрации. При нормальном ходе печей и при отсутствии в колчедане сульфатов, не диссоциирующих при температуре обжига, процент серы в продукте обжига колчедана (огарке) варьирует от 0,5 до 1,5%. В цинковом огарке остается серы от 0,5 до 3%.

Газы, выходящие из печей, содержат от 6 до 8% SO_2 .

Следовательно контроль работы печей состоит в анализе продукта обжига взятого сырья на содержание в нем серы и в анализе обжиговых газов.

При значительном содержании Cu в колчедане последний анализируют на медь, ибо медь нередко выделяют из огарка.

Анализ колчеданных огарков. Сера в огарке может быть определена так же, как и в колчедане, с той лишь разницей, что для ее осаждения хлористым барием достаточно последнего 3—4 куб. см (10-процентного). Для окисления применяют также царскую водку, но с преобладанием соляной кислоты (3 ч. HCl + 1 ч. HNO₃). Однако проще применять способ Уатсона (Watson), измененный Лунге. По этому способу серу в огарках переводят сплавлением с точно взвешенным количеством соды (в избытке) в Na₂SO₄, согласно реакции:



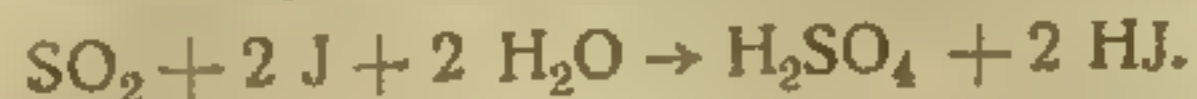
Полученный сплав растворяют в воде, к раствору прибавляют концентрированный раствор поваренной соли [с целью воспрепятствовать прохождению образующегося также из Fe₂O₃ — Fe₂(OH)₆], фильтруют и избыток соды титруют нормальной соляной кислотой в присутствии метилоранжа. Зная первоначально взятое количество соды и определив титрованием соляной кислотой непереведенную в Na₂SO₄ соду, по разности определяют то количество соды, которое пошло на образование Na₂SO₄.

Этим способом к сожалению определяется вся сера, находящаяся в огарках, т. е. сера в виде сульфитов (сернистых соединений) и сульфатов (сернокислых соединений). Сера в виде сульфатов не всегда возможно утилизировать, т. е. эта сера не всегда является полезной серой, т. е. способной окислиться до SO₂ или SO₃. Для определения оставшейся в огарках полезной серы, т. е. серы, оставшейся в виде сульфидов, сперва определяют серу, находящуюся в виде сульфатов, а затем зная общую серу, определяют по разности полезную серу.

Медь в огарках определяют так же, как и в колчеданах.

Обожженная цинковая обманка. Сера в обожженной цинковой обманке определяют так же, как и в колчеданных огарках.

Анализ печных газов. Печные газы анализируют на содержание в них SO₂. Для этого через титрованный раствор иода, куда прибавляется в качестве индикатора крахмальный клейстер, просасывают аспиратором газ, содержащий SO₂. Происходящая при этом реакция может быть выражена следующим уравнением:



Обесцвечивание синего раствора указывает на переход J в HJ. Зная количество взятого иода и объем пропущенного через раствор иода газа, по формуле определяют процент SO₂ в печном газе. При применении децинормального раствора иода в количестве 10 куб. см содержание SO₂ в газах определяют по формуле:

$$\frac{11,14 \cdot 100}{m + 11,14}$$

где m — объем газа, пропущенного через раствор иода. Обычно для величин m составляется таблица, по которой сразу, зная объем прососанного газа, определяют процент SO₂ в газах.

В последние годы для анализа SO₂ в обжиговых газах с успехом применяют автоматические непрерывнодействующие газоанализаторы. Такие газоанализаторы, напр. системы „Моно“, показывают содержание SO₂ в газах в объемных процентах и за целые сутки в форме диаграммы, из которой видны колебания в составе газов. Эти газоанализаторы особенно удобно применять при непостоянном и сильно меняющемся составе газов, например при контроле работы установок, использующих газы ватер-жакетных печей.

Утилизация продуктов обжига.

Аггломерация колчеданных огарков. Получающийся при обжиге серного колчедана „огарок“ представляет собою Fe₂O₃, содержащую S и некоторые другие примеси. Считая на железо, последнего содержится в огарках около 60%. Столь значитель-

ное содержание железа в колчеданном огарке диктует необходимость перерабатывать его на чугун, что и имеет место на зарубежных заводах. Переработка колчеданного огарка на чугун вследствие нахождения в огарках серы заставляет применять особые методы работы. В Германии чугун, полученный из колчеданных огарков, содержит в среднем около 0,08% S, что дает возможность с успехом применять этот чугун для чугунных отливок. Колчеданный огарок, полученный в виде мелочи, прежде чем поступить в доменную печь для плавки, подвергается процессу „агломерации“. Этот процесс состоит в спекании огарка, который в этом процессе получается в форме спекшихся пористых твердых кусков. Процесс аггломерирования колчеданного огарка необходим, ибо мелочь, непосредственно полученная из колчеданных печей, при загрузке ее в доменную печь затрудняла бы тягу. Кроме того при процессе аггломерации происходит потеря еще некоторой части серы, оставшейся в огарке.

Существует несколько способов аггломерации колчеданных огарков; мы опишем наиболее совершенные.

Если огарок содержит медь, то ее предварительно извлекают, так как медь, с одной стороны, является вредной примесью к чугуну, с другой — извлечение ее, при содержании ее в огарке не менее 0,67%, является выгодной операцией, так как медь относится к относительно дорогим металлам. Содержание меди в аггломерированном огарке допускается, как максимум, 0,2%. Если огарок содержит меди больше 0,2%, то при плавке его в доменной печи к нему прибавляют необходимое количество железной руды с целью понижения процента меди в шихте.

Наиболее совершенным способом аггломерации огарков является способ Двайда-Ллойда (Dwight-Lloyd).

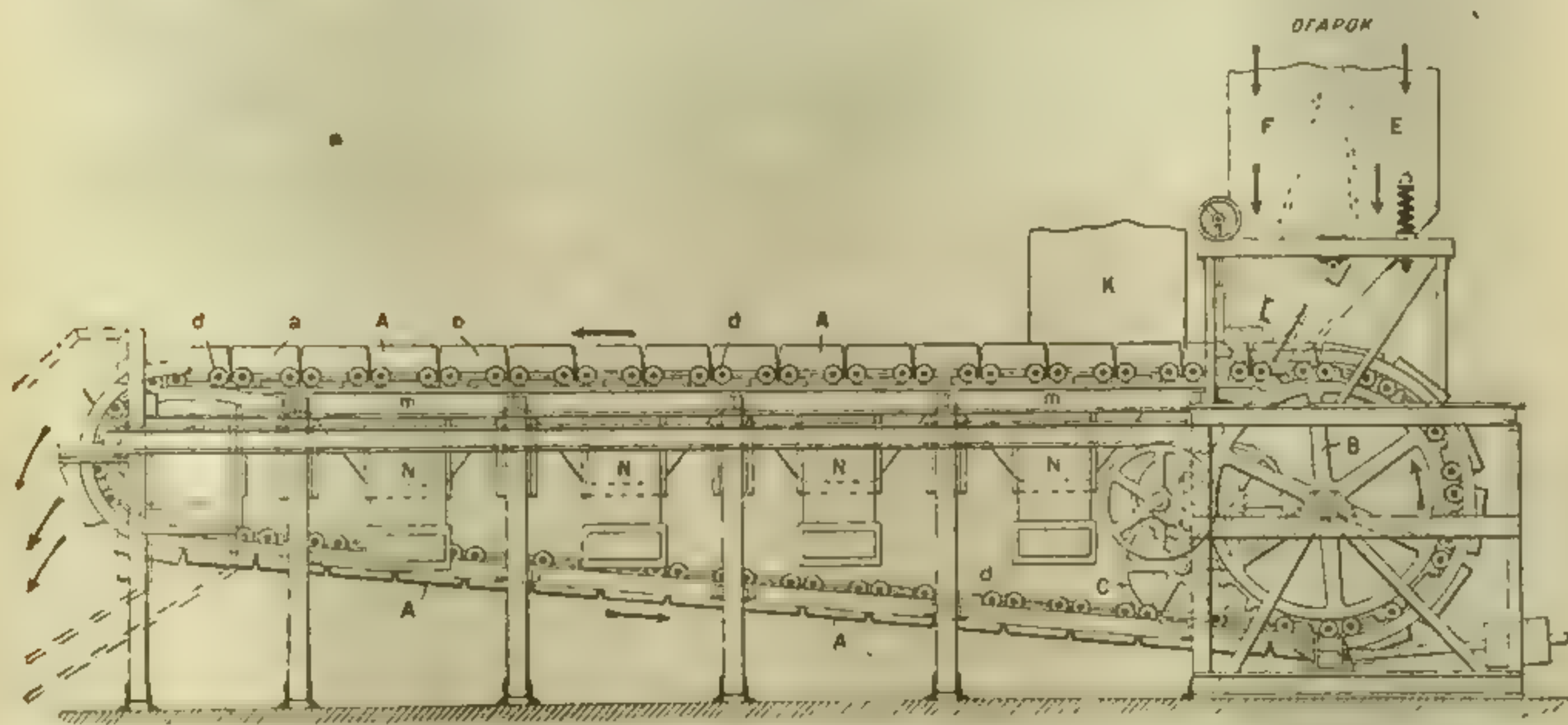
Аппарат Двайда-Ллойда изображен на фиг. 50. Он представляет собою бесконечную цепь колосников *A*, движущихся в направлении, указанном стрелками. Колосники в форме бесконечной цепи обхватывают особый шкив *B* с зубцами. Шкив вращается от передачи *C* и передает поступательное движение колосниковой решетке. Последняя состоит из отдельных звеньев *a*, *b* и т. д. и свободно катится на роликах *d*, *d* по балочке *m* — *m*.

В воронку *E* загружается отсеянный крупный колчеданный огарок, который располагается на движущейся колосниковой решетке нетолстым слоем, образуя подушку, препятствующую засорению колосников пылью и мелочью. На эту подушку из воронки *F* поступает обычной величины мелкий огарок, смешанный с коксом (около 10—15%). Эта смесь располагается слоем в 10—15 см толщиной и при движении колосниковой решетки справа налево поступает под топку *K*, где сжигается генераторный газ или нефть. В топке, благодаря высокой температуре и наличию в смеси кокса, совершается процесс спекания

огарка. Решетка все время медленно движется, и процесс питания решетки огарком совершается непрерывно.

Продукты горения топлива, сжигаемого в топке *K*, а также продукты горения кокса (находящегося в смеси с огарком) и SO_2 (полученного от сгорания находящейся в огарках серы) поступают через слой огарка и колосников под колосники в особые камеры *N, N'*, из которых постоянно вытягиваются вентилятором в дымовую трубу.

Спекшийся огарок (агломерат) по мере удаления от топки *K* постепенно охлаждается воздухом, который пронизывает толщу аггломерата, и в конце аппарата (слева), при перегибе колосников, аггломерат падает с решетки в подставленную вагонетку.



Фиг. 50.

Колосниковая решетка движется очень медленно (45 см в час), и во время этого движения совершается процесс спекания огарка, а в дальнейшем — его охлаждение.

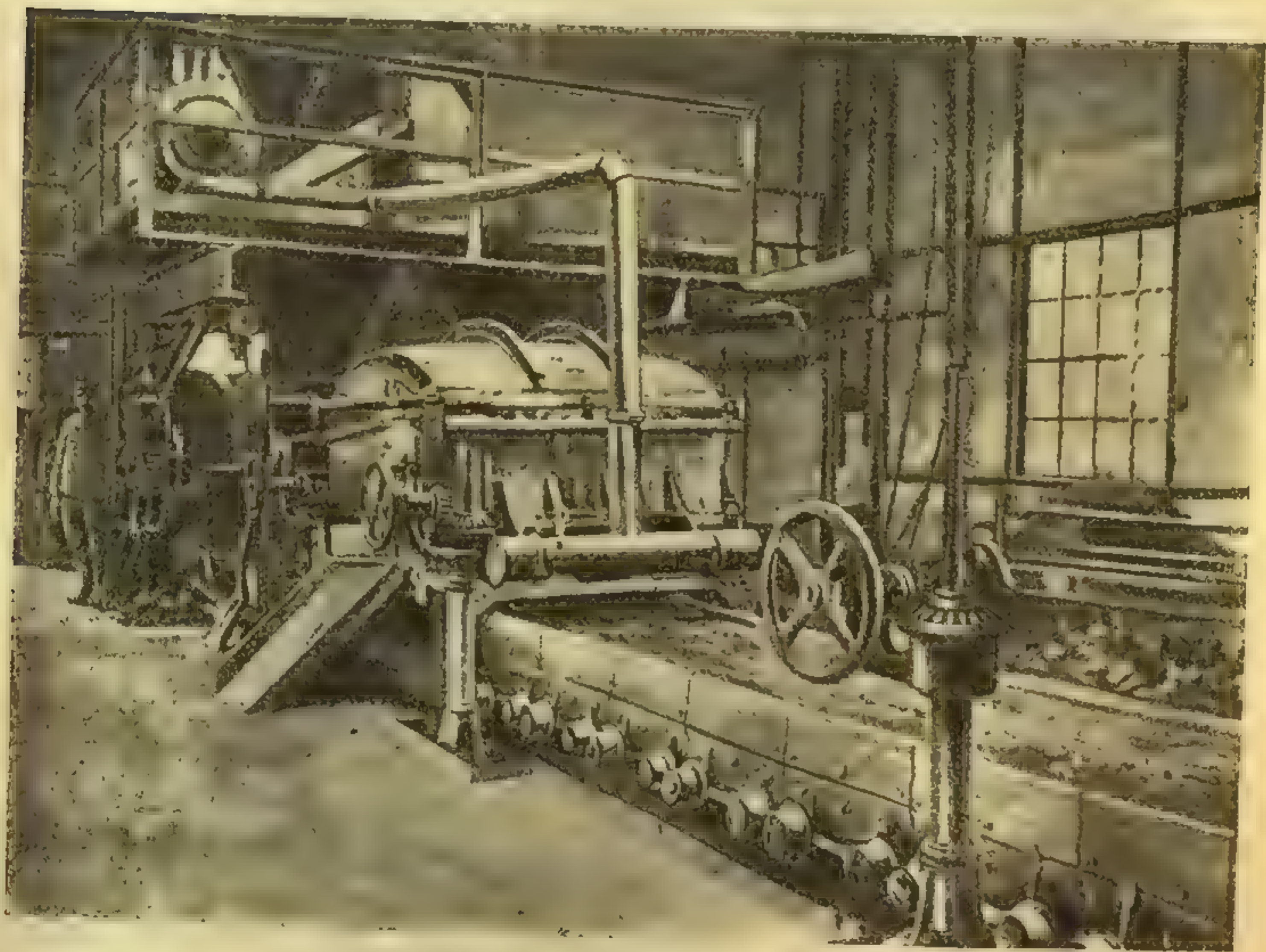
На фиг. 51 дан внешний вид аппарата для аггломерации. Эта фотография показывает аппарат в собранном, но еще не установленном для работы виде. С правой стороны видны трубы для вытягивания образующихся от горения топлива и пр. газов. Слева видна колосниковая решетка, которая состоит из отдельных площадок.

На фиг. 52 дан внешний вид работающего аппарата. На таких аппаратах выгодно перерабатывать лишь большие количества огарков, во всяком случае не меньше 100 т огарков в сутки.

После аггломерации не только уменьшается процент серы в продукте аггломерации по сравнению с первоначально взятым огарком, но и повышается процент железа в аггломерате. Напр. огарок, содержащий 55,8% Fe и 3,26% серы, после аггломерации дал продукт, содержащий 61,8% Fe и 0,72% S.



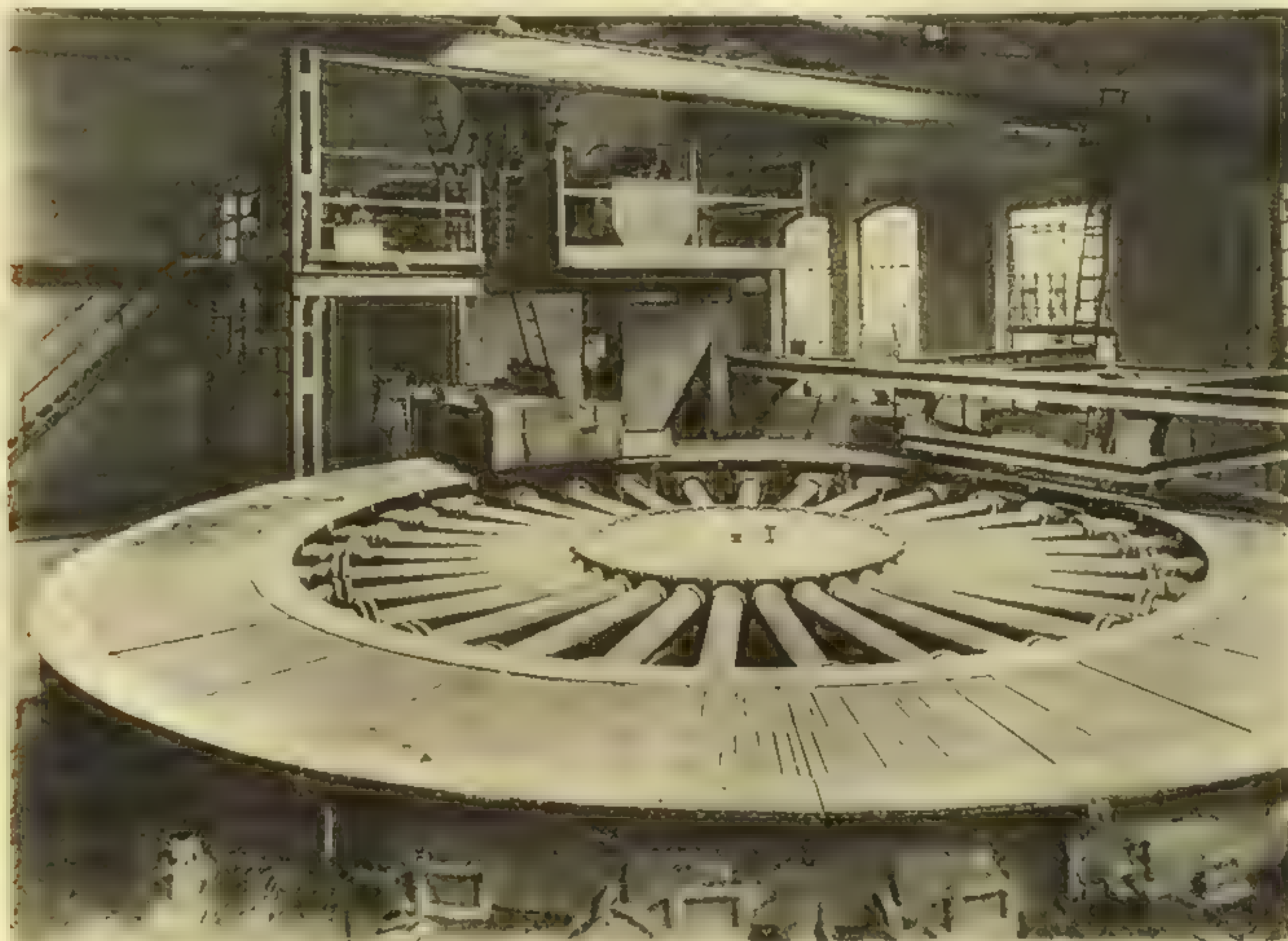
Фиг. 51.



Фиг. 52.

Вместо бесконечной колосниковой решетки описанной выше формы, аппараты Двайд-Ллойда строят кольцевой формы, как это показано на фиг. 53. Эта кольцевая колосниковая решетка в нижней своей части имеет камеру, из которой идут по радиусу трубы в сборный центральный коллектор. Из последнего газы вытягиваются вентилятором в дымовую трубу.

Колосниковая решетка медленно вращается. На фиг. 53 видны воронка для загрузки на решетку смеси огарка и кокса, а левее ее видна топка для спекания огарка.



Фиг. 53.

Конструируют также установки, в которых обжиг осуществляют во вращающихся цилиндрических, подобных цементным, печах.

В СССР начало утилизации огарков для получения чугуна положено на Юге.

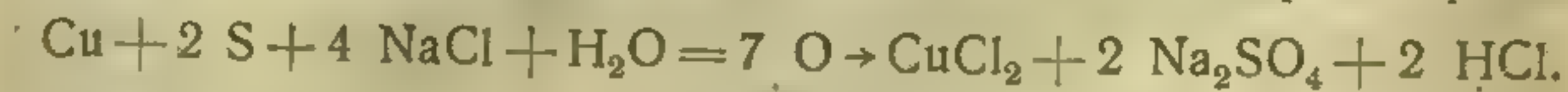
Колчеданный огарок относительно в небольших количествах применяется для фабрикации минеральных красок — сурика и мумии. Для этого огарок обрабатывают серной кислотой и полученную $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обжигают в печах. При этом сернокислая окись железа диссоциирует, образуя снова Fe_2O_3 ; однако окраска полученной из $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ окиси железа ярче, чем первоначально взятого огарка. С целью получения различных ярких красных оттенков полученную из огарка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обжигают в печах в смеси с алебастром, мелом или глиной.

Колчеданный огарок применяется в качестве катализатора для окисления SO_2 в SO_3 (контактный способ); однако расход огарка на эту цель весьма незначителен.

Извлечение меди из колчеданных огарков. Колчеданные огарки, как было указано выше, нередко содержат медь. При содержании в огарках меди не менее 0,7—1,0%¹ последняя извлекается из огарков, сплавляется в особых печах для получения медных чушек или же перерабатывается на медный купорос



Процесс выделения Cu из огарков состоит в следующем: измельченная смесь огарка и поваренной соли подвергается в особых печах так называемому „хлорирующему обжигу“. При этом происходит процесс превращения нерастворимых соединений меди в растворимые:



Необходимо, чтобы огарки содержали некоторый процент серы, а именно не менее количества, необходимого для образования Na_2SO_4 . Выделяющийся при обжиге газообразный HCl улавливается в башнях водою, давая соляную кислоту, а твердый продукт обжига подвергается выщелачиванию сначала водою, а затем слабой соляной кислотой.

Из полученного раствора медь выделяют железным ломом, и лишь на немногих заводах применяют сероводород. Выделившуюся на железном ломе медь смывают, промывают водой и переплавляют в тиглях на медь или же, после перевода ее в CuO окислением, обработкой серной кислотой и последующей кристаллизацией получают медный купорос (CuSO_4). Полученный после извлечения Cu из огарков отвал содержит около 90—95% Fe_2O_3 и идет на приготовление краски сурика или мумии, но главным образом для аггломерации.

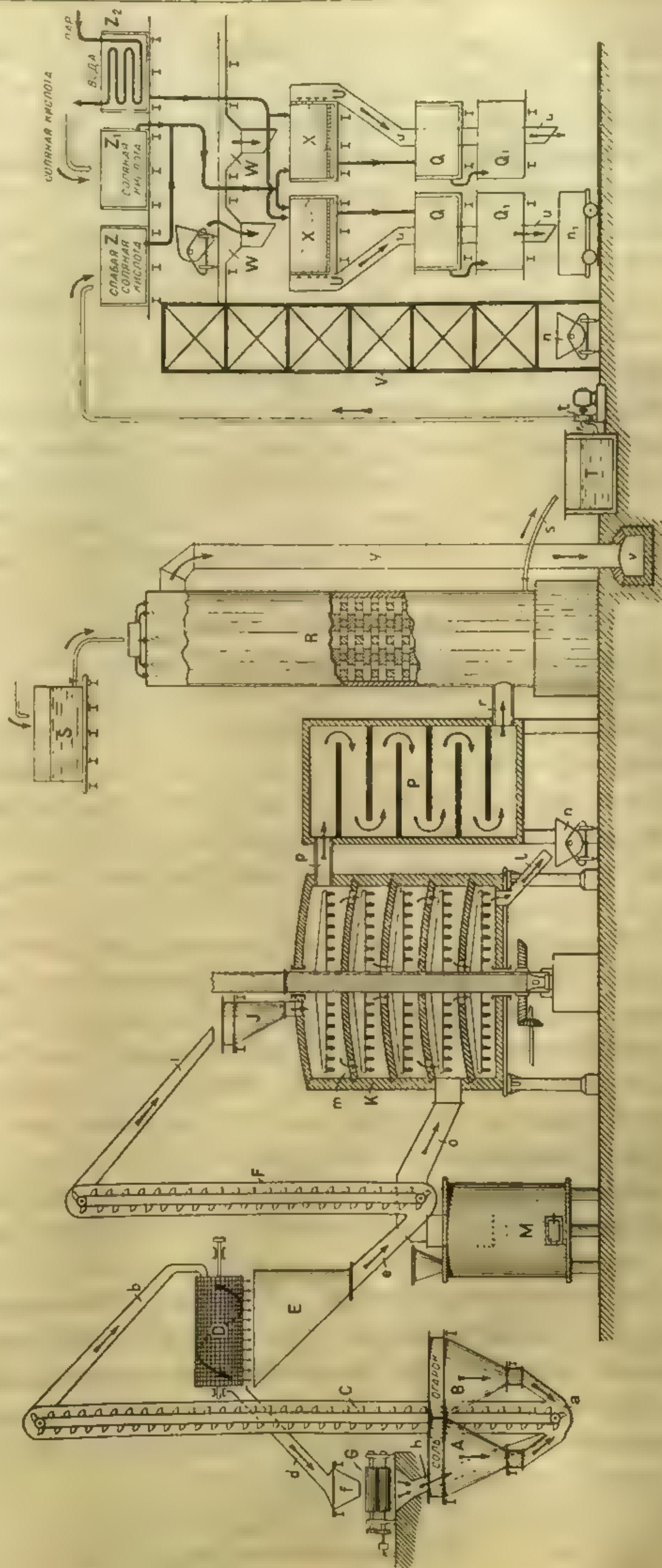
При обжиге медь содержащего серного колчедана в огарке остается медь, которая находится в огарке как в растворимом, так и нерастворимом состоянии. В форме растворимых соединений меди находится от 20 до 50%; процент этот зависит от условий обжига и от той формы, в которой находится медь в колчедане. В нерастворимом состоянии находится около 20—60% от всей меди (из этого количества некоторая часть находится в форме растворимой в соляной кислоте). Простое выщелачивание колчеданных огарков водой невыгодно, ибо не удастся извлечь всю медь, находящуюся в огарке. Это побуждает применять иной метод, состоящий в переводе большей части меди в растворимое состояние, выделении этой меди в раствор (выщелачивание) и наконец в выделении меди из раствора металлическим железом.

¹ На германских заводах считают выгодным извлекать из колчеданных огарков медь при содержании последней в количестве 0,67%.

Подвергаемые хлорирующему обжигу огарки должны содержать определенный процент серы. Практикой установлено, что огарки должны содержать от 1 до 5 % меди и на каждый процент меди один процент серы. При этом соотношении, а именно при недостатке серы, образуется нерастворимая в воде полухлористая медь (Cu_2Cl_2), которая однако способна растворяться в соляной кислоте. В то же время большой избыток серы связан с излишним расходом поваренной соли и топлива, так как время обжига в этом случае удлиняется.

Схема установки для получения меди из колчеданных огарков изображена на фиг. 54.

В воронки *A* загружается поваренная соль, в *B* — мелкий колчеданный огарок

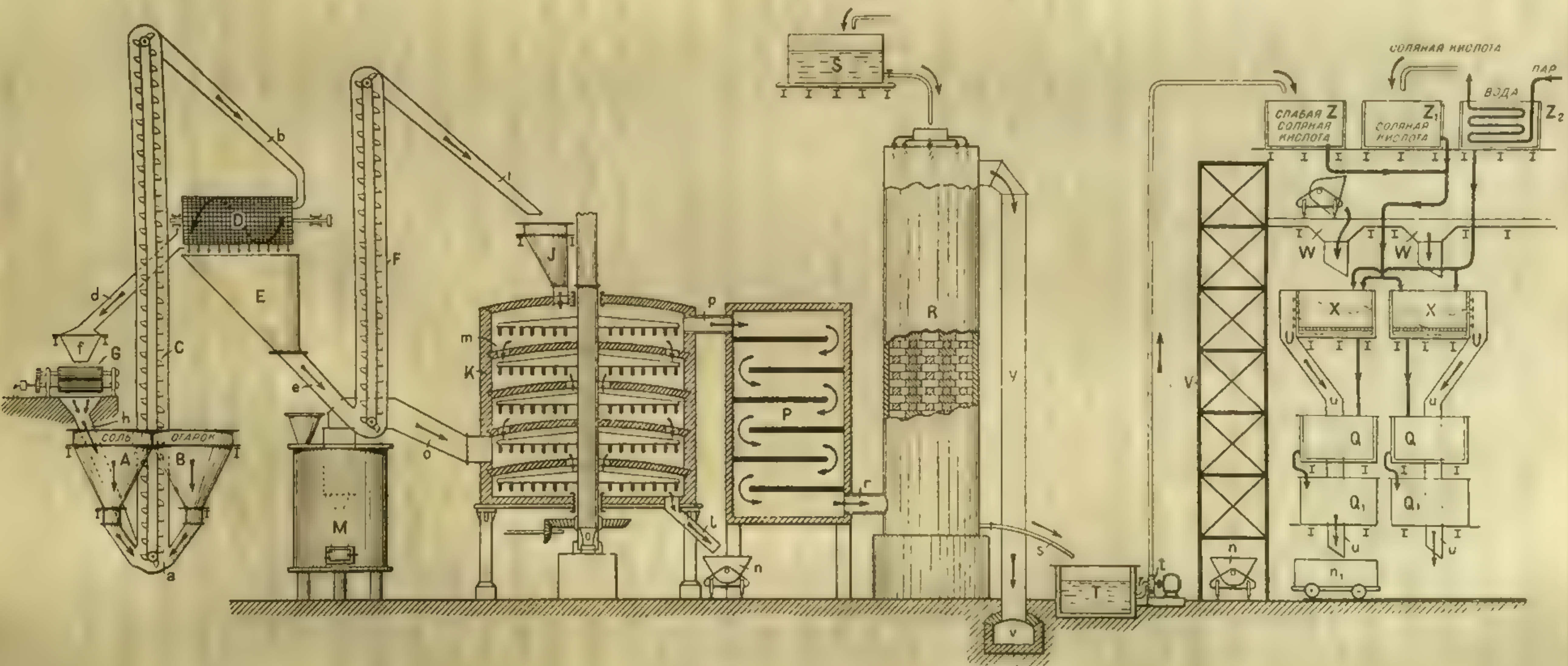


Фиг. 54.

Подвергаемые хлорирующему обжигу огарки должны содержать определенный процент серы. Практикой установлено, что огарки должны содержать от 1 до 5 % меди и на каждый процент меди один процент серы. При этом соотношение, а именно при недостатке серы, образуется нерастворимая в воде полухлористая медь (Cu_2Cl_2), которая однако способна растворяться в соляной кислоте. В то же время большой избыток серы связан с излишним расходом поваренной соли и топлива, так как время обжига в этом случае удлиняется.

Схема установки для получения меди из колчеданных огарков изображена на фиг. 54.

В воронки *A* загружается поваренная соль, в *B* — мелкий колчеданный огарок



Фиг. 54.

(из механических печей). Соль и огарок поступают в приемник *a* элеватора *C*, которым смесь поднимается и по жолобу *b* поступает в отсеивающий вращающийся барабан *D*.

Пропорция, в которой берут соль и колчеданный огарок, зависит от количества меди, находящейся в огарке. На 100 *m* колчеданного огарка берут от 3 до 8 *m* поваренной соли¹. При работе на ручных печах на 100 *m* огарка берут до 5 *m* соли.

В отсеивающем барабане *D* мелочь проходит через сетку барабана и поступает в бункер *E*, а затем по жолобу *e* в приемник элеватора *F*. Частицы непросеянной смеси из барабана *D* по жолобу *d* поступают в воронку *f*, откуда ссыпаются в вальцы *G* для измельчения. Измельченная смесь по жолобу *h* поступает в тот же приемник *a* элеватора *C* и снова подается в просеивающий барабан *D*.

Просеянная смесь огарка с солью элеватором *F* поднимается к жолобу *i*, по которому ссыпается в воронку *l*, находящуюся над механической печью *K* для хлорирующего обжига.

Механическая печь *K* по своему устройству аналогична печи Герресгоффа для сжигания серного колчедана. Смесь огарка с солью поступает у центра вала и гребками передвигается к периферии печи, где через отверстия *m, m* проваливается на нижележащий свод, где движется в обратном направлении, т. е. от периферии к центру и т. д. Готовая смесь, т. е. смесь, в которой медь находится в форме хлористой меди, через жолоб *l* поступает в вагонетку *n*. Производительность печи составляет около 60 *m* смеси в сутки. Масса находится в печи около 8 часов.

Хлорирующий обжиг требует определенной температуры, которая достигается сжиганием генераторного газа. Последний получается в генераторе *M* (для каменного угля) и по трубе *o* поступает в печь *K* во вторую камеру (считая снизу). В эту камеру вводится воздух, необходимый для процесса горения. Продукты горения генераторного газа идут в направлении, противоположном движению смеси, и выходят из верхней камеры через трубу *p* в пыльную камеру *P*, в которой происходит процесс пылеочистки. Из пыльной камеры газы, содержащие продукты горения генераторного газа и хлористый водород, по трубе *r* поступают в деревянную осмоленную башню *R*, насаженную кирпичом или полами цилиндриками (как в башне Гловера). Из бака *S*, находящегося выше башни *R*, в последнюю поступает вода, которая стекает по цилиндрикам навстречу движущемуся газу и поглощает хлористый водород, образуя слабую соляную кислоту (около 4—6° Вё, что соответствует 60—96 г в *л*), которая по трубе *s* стекает в ящик *T* и насосом *t* подается в верхний бак *Z*.

¹ Обычно на 10% *Сu*, находящейся в огарке, берут 2—3 % соли.

Отработанные газы из башни *R* по трубе *y* поступают в боров *v* дымовой трубы. На тонну обжигаемой смеси затрачивается около 20 — 40 кг каменного угля.

Итак хлорирующий обжиг дает нам возможность получения колчанного огарка, в котором медь находится уже в растворимой форме, именно в форме хлористой меди.

При хлорирующем обжиге мы также получаем слабую соляную кислоту, которая применяется для процесса выщелачивания хлористой меди из огарка.

Вторая фаза описываемого процесса состоит в извлечении хлористой меди из огарка. Последний от печи *K* в вагонетке *n* подвозится к подъемнику *V* и поднимается на площадку верхнего этажа, в полу которого устроены воронки *W*, *W*¹. Через эти воронки огарок ссыпается в деревянные осмоленные ящики *X*, *X*¹, которые в нижней своей части имеют „ложное“ дно, т. е. решетчатое дно, на которое положен слой кокса. Это ложное дно играет роль фильтра, пропуская только жидкость и не пропуская твердых частиц огарка.

Обычно одна установка имеет несколько таких ящиков для процесса выщелачивания. Самый процесс ведут по принципу систематического выщелачивания, как в аппаратах Чанкса, применяемых в производстве соды по способу Леблана и в других процессах основной химической промышленности (см. часть II курса, стр. 57). Через каждый ящик поступают последовательно шесть растворов понижающейся крепости. На только что загруженную обожженную смесь действуют наиболее концентрированным раствором хлористой меди, который получился путем систематического выщелачивания. Раствор этот обогащается медью и поступает в чаны для выделения меди (см. ниже). Второй раз смесь обрабатывают менее концентрированным раствором, затем еще более слабым и в конце концов последний шестой раз почти выщелоченную смесь обрабатывают водой.

После последней обработки водой огарок из ящика *X* выгружают в соседнее отделение *U*, откуда огарок по жолобу *и*, *и* поступает в вагонетку *n*₁. Этот огарок содержит незначительный процент серы (от 0,05 до 0,2%) и с успехом может применяться для выплавки из него чугуна.

Вода, действуя на почти выщелоченный огарок, извлекает остатки хлористой меди и для дальнейшего обогащения поступает в соседний ящик, затем в следующий и т. д., до тех пор, пока не пройдет шесть ящиков. Растворы перекачивают паровыми инжекторами, благодаря чему растворы подогреваются и процесс выщелачивания идет быстрее

¹ С успехом можно применять ящики, сделанные из гранитных плит. На некоторых заводах деревянные ящики изнутри опавают толстым свинцом, который быстро разрушается от действия соляной кислоты.

и полнее. Ящик Z_2 для воды снабжен змеевиком, через который пропускают пар и нагревают воду до $50-60^\circ \text{C}$. Этой горячей водой осуществляют последнее выщелачивание. На некоторых заводах подогревают также и соляную кислоту, применяемую для выщелачивания.

Слабую соляную кислоту, полученную в башне R для поглощения хлористого водорода, подают насосом t в ящик Z , из которого расходуют ее для целей выщелачивания меди. Однако кислоты, полученной в башне R , бывает недостаточно, почему в ящик Z накачивают свежую кислоту.

На некоторых заводах аппараты Чанкса заменяют более совершенными аппаратами, например диффузорами (см. производство хромпиков — часть III).

Фильтрацию осуществляют при помощи вакуум-фильтров и отвал на фильтре промывают водой.

После систематического выщелачивания получается раствор крепостью от 24 до 30°Bé , который поступает в ящики Q , Q , а из них в ящики Q_1 , Q_1 ; в последние загружают металлическое железо в форме лома. Вследствие замещения меди железом происходит выделение металлической меди. Этот процесс для ускорения ведут при нагревании. На некоторых заводах для выделения меди применяют „губчатое железо“, полученное из колчеданных огарков, или же медь выделяют сероводородом.

Щелок, из которого выделяют медь, содержит последнюю главным образом в форме хлористой меди, содержание которой составляет, в зависимости от содержания меди в огарке и методов выщелачивания, от 60 до 100 г в л . Полухлористая медь содержится в незначительном количестве (максимум 10 г в л). В больших количествах содержится сернокислый натрий (от 90 до 180 г в л), который получается в процессе обжига (см. вышеприведенную реакцию). Хлористый натрий при обжиге не весь вступает в реакцию и обычно содержится в щелоке в количестве от 20 до 35 г в л . При содержании в колчедане металлов (Zn , Pb , Mg , Ca и др.) последние остаются в огарке и при хлорирующем обжиге переходят в сернокислые и хлористые соединения, которые целиком или частично переходят в раствор.

Колчеданы некоторых месторождений содержат серебро и золото; полученные из этих колчеданов огарки, после хлорирующего обжига, содержат хлористые серебро и золото, которые переходят в раствор и выделяются из последнего особыми методами. Содержание хлористого серебра в растворе достигает иногда $0,08-0,2 \text{ г в л}$, а золота — до $0,04 \text{ г в л}$.

При выделении меди железом в растворе остается сернокислый натрий, который получается в процессе хлорирования. Этот сернокислый натрий в форме глауберовой соли выделяют вымораживанием.

После выделения цементной меди¹, которая выделяется на железе в форме кусочков небольшой величины, отработанный щелок выпускают, а содержимое ящика просеивают через сито. Куски железа остаются на сите, а цементная медь просеивается и загружается в ящики, опаянные свинцом. В последние заливают серную кислоту в 50° Вё и подогревают ее паром с помощью змеевика. Процесс обработки меди серной кислотой имеет целью отделение от меди железа, которое всегда находится вместе с медью. Серной кислоты берут в количестве, недостаточном для растворения всего железа, которое в небольшом количестве остается в меди. Это делается с целью предотвратить потерю меди, которая после растворения всего железа начнет переходить в раствор. После такой обработки получают цементную медь, содержащую, в зависимости от методов работы и качества огарков, от 66 до 88% меди, от 1,5 до 4% железа и некоторые другие примеси. Содержание воды достигает 10—20%. Цементную медь промывают водой, отжимают на центрифуге и сушат. Раствор, полученный после обработки меди серной кислотой, содержит железный купорос, который может быть выделен после соответствующей концентрации раствора кристаллизацией.

Цементная медь применяется для приготовления медного купороса или же переплавляется в „штыковую медь“. Последняя содержит от 99 до 99,9% Cu. Ниже мы приводим анализ штыковой меди, полученной из колчеданных огарков:

Cu	99,9%	Pb	0,016 %
O	0,045 %	As	0,006 %
Ag	0,028 %		

При эксплуатации описанного нами способа образуются ценные побочные продукты, которые нередко утилизируют. Самым ценным отвалом является выщелоченный колчеданный огарок, который содержит лишь незначительный процент меди (от 1,08 до 0,15%) при содержании окиси железа до 96%. Серы в выщелоченном огарке содержится, как максимум, 0,2% (при минимуме в 0,05%). Такой колчеданный огарок после процесса выщелачивания меди брикетируют или подвергают процессу „агломерации“ и отправляют его на доменные заводы для выплавки из него чугуна.

На некоторых заводах этот огарок перерабатывают на мумию и сурик.

После выделения цементной меди железом в полученном щелоке содержится значительное количество сернокислого натрия (до 40 г в л), который может быть выделен упариванием или вымораживанием.

¹ Весь процесс носит название цементации меди, почему полученная медь называется цементной медью.

Однако полученная глауберова соль несколько загрязнена железом (до 0,2% Fe_2O_3), но тем не менее с успехом применяется в стекловарении.

После обработки цементной меди серной кислотой с целью отделения от меди железа, полученный щелок представляет собою раствор железного купороса, который может быть выделен путем упаривания и кристаллизацией раствора.

На некоторых заводах применяют более простые методы извлечения меди из колчеданных огарков. Однако эти методы не дают удовлетворительных результатов в смысле полноты извлечения меди. Выщелачивание водой дает возможность выделить лишь 30—40% всей меди. При применении слабых растворов серной кислоты (4—5% H_2SO_4) эффект получается более или менее удовлетворительный: удается извлечь при температуре в 15—20° около 60—70% меди, находящейся в огарке.

Процесс извлечения меди из медь содержащих огарков посредством слабой серной кислоты эксплуатируется на некоторых заводах. Для выщелачивания применяют сделанные в земле асфальтированные бассейны, куда загружается колчеданный огарок и заливается слабая серная кислота. Эти бассейны находятся под открытым небом. Процесс извлечения ведут только летом. Бассейны имеют в длину около 100 м при ширине 15—20 м. По наибольшим сторонам бассейна проложены рельсы по которым движется взад и вперед ферма с укрепленными на ней и опущенными в бассейн деревянными массивными мешалками. При поступательном движении фермы укрепленные на ней мешалки вращаются, энергично перемешивают массу и способствуют быстрому растворению меди. После отстаивания слабый раствор сернокислой меди выкачивают из бассейна и подвергают его действию металлического железа с целью выделения меди. Остаток в бассейне промывают водой, которую соединяют с ранее полученным раствором, а промытый осадок огарка извлекают из бассейна посредством механически действующих аппаратов. Описанный способ конечно не может конкурировать с хлорирующим методом, так как извлечение меди далеко не полное и процесс возможно вести только в летние месяцы.

Утилизация цинкового огарка и продукта обжига полиметаллических руд. Твердый продукт обжига цинковой обманки — окись цинка — перерабатывается на металлургических заводах на металлический цинк. Цинковый огарок содержит иногда до 25% примесей, в числе которых находятся сера (до 2%), свинец, железо, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и пр. Продукт обжига полиметаллических руд, как содержащий цинк, серебро, свинец и др. примеси, требует более сложных металлургических процессов.

Утилизация продукта обжига гипса. Продукт обжига гипса представляет собою цемент прекрасного качества, с гидромодулем около 2. Прибавляя доменный шлак в количестве от 50 до 70%, по-

лучают так называемый доменный цемент, применяемый наряду с портландским цементом.

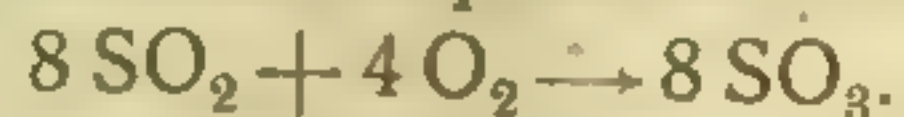
Применение сернистого газа.

Сернистый ангидрид главным образом применяется для фабрикации серной кислоты. Значительные количества сернистого газа применяются для производства сульфит-целлюлозы. Небольшие количества SO_2 идут на приготовление бисульфита натрия (NaHSO_3), калия (KHSO_3) и кальция [$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$], а также для приготовления сульфитов калия и натрия (K_2SO_3 и Na_2SO_3), гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и некоторых других солей. Бисульфит натрия, изготовляемый пропусканием SO_2 через раствор соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$), применяется как „антихлор“ — для уничтожения следов хлора в отбеленных тканях, для отбеливания, для консервирования пива, вина и пр. Бисульфит кальция является одним из продуктов, необходимых для фабрикации сульфитной целлюлозы, и изготовляется пропусканием SO_2 непосредственно через известняк, орошаемый водой [$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2$]. Гипосульфит (антихлор) готовится действием SO_2 на Na_2CO_3 и Na_2S (сернистый натрий): $2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$; гипосульфит применяется в бумажном производстве, при отбеливании тканей (как „антихлор“), в фотографии, в металлургии серебра и пр. Некоторое количество газа сжижают и продают в стальных баллонах. Для этого сернистый газ из печей, после охлаждения и очистки, растворяют в воде, откуда нагреванием последней, выделяют концентрированный чистый SO_2 (86—96%), подвергают его осушке, охлаждению и небольшому давлению и получают жидкий SO_2 (способ Гениш-Шредера). Сернистый газ превращается в жидкость при обыкновенной температуре при давлении всего лишь в 3 атм. или при обыкновенном давлении при -15° . Сжиженный SO_2 применяют для беления шерсти и шелка, для приготовления хлористого сульфурила (SO_2Cl_2) и пр. Сжиженный SO_2 кипит при -8°C и не представляет никакой опасности для транспорта.

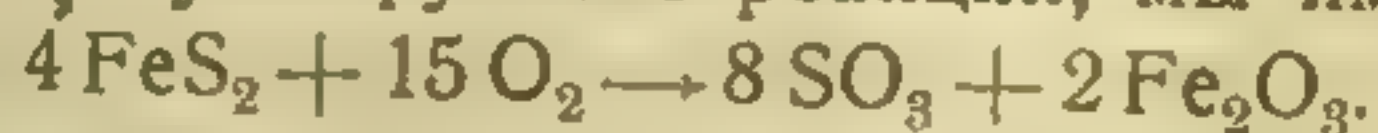
Состав газов и их очистка.

При обжиге серного колчедана, цинковой обманки и серы стремятся получить газы, содержащие около 6—8% SO_2 и 10—12% кислорода. Присутствие кислорода в газах необходимо для дальнейшего окисления SO_2 в SO_3 в камерах или в контактных аппаратах, и кроме того необходим некоторый избыток кислорода в печных газах для полного окисления SO_2 в SO_3 . Отработанные газы, выходящие из камер или из аппаратов для поглощения SO_3 (в контактных установках), должны содержать еще около 6—8% кислорода, ибо такой избыток кислорода необходим для правильного ведения процесса.

Теоретически процесс обжига серного колчедана протекает по реакции: $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{SO}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$, т. е. на каждые 4 грамм-молекулы серного колчедана требуется 11 грамм-молекул O_2 . Но для окисления сернистого газа в SO_3 (безразлично — в камерной или в контактной установке) требуется еще 4 грамм-молекулы O_2 , т. е.



Таким образом, суммируя обе реакции, мы имеем:



Исходя из атомных весов, мы можем подсчитать, какое минимальное количество кислорода требуется для обжига серного колчедана. На 479,92 весовых частей колчедана (4FeS_2) требуется, как минимум, 480 частей кислорода или на 1 кг серы, находящейся в серном колчедане, требуется не менее 1,87 кг кислорода; в переводе на объем это составит 1310 л (при 0° и 760 мм давления).

По объему воздух содержит кислорода 20,81%. Таким образом на 1 кг серы (в колчедане) необходимо дать воздуха не менее:

$$[(1310 : 20,81) \cdot 100] \cong 6300 \text{ л} (= 6,3 \text{ куб. м}).$$

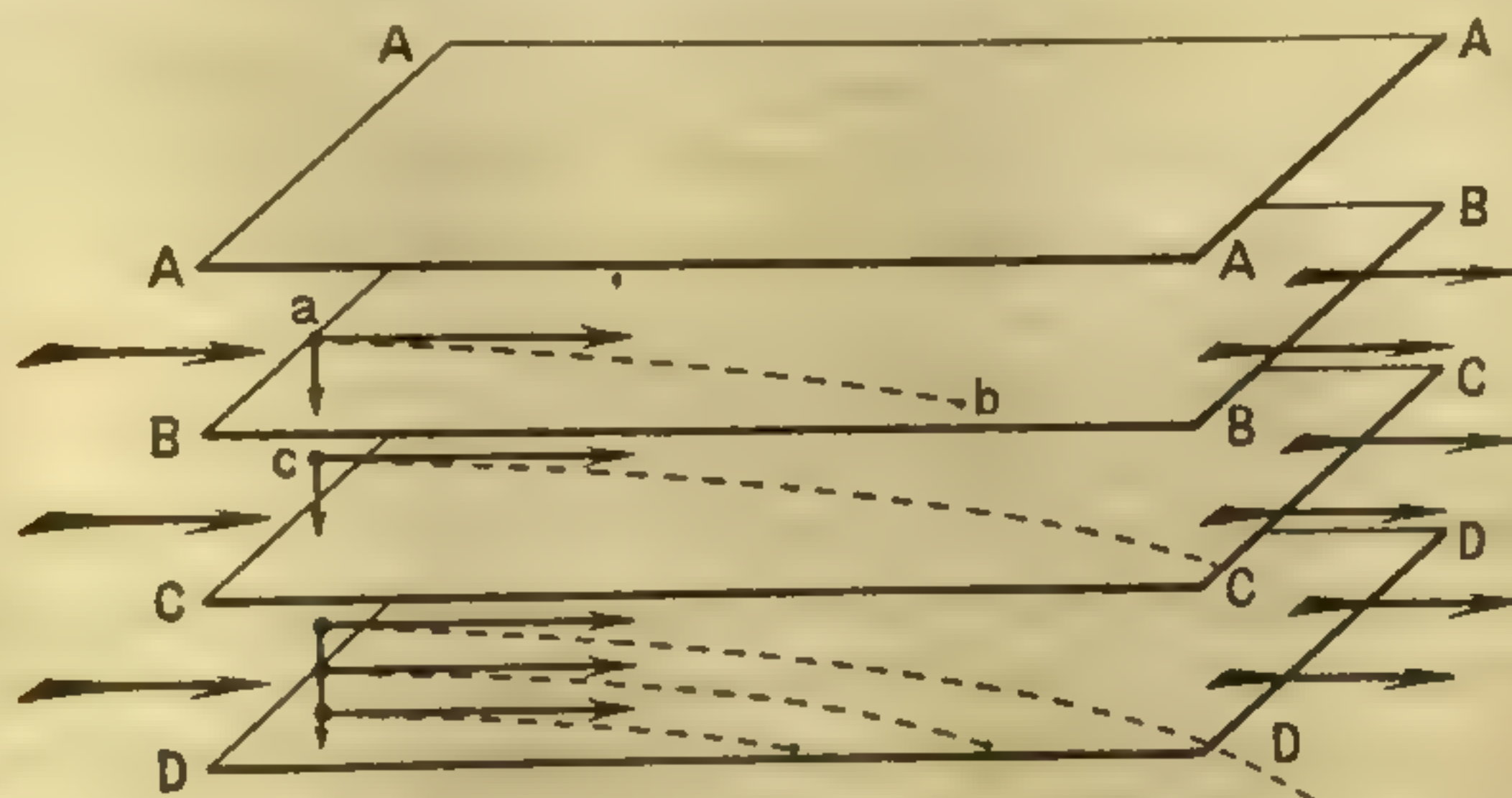
Возвращаясь к вышеприведенной реакции, мы можем вычислить что максимальная концентрация газа будет: для SO_2 — 11,58 объемных процентов и для кислорода — 5,79 объемных процентов. Однако нам необходимо, для правильного течения реакции окисления SO_2 в SO_3 , иметь некоторый избыток кислорода в исходящих из камерной или контактной установки газах (около 6—8%). Таким образом, процент SO_2 в газах практически будет около 7—8%, а кислорода — около 12%.

Газ, выходящий из колчеданных или же металлургических печей, перед применением его для фабрикации серной кислоты, подвергается механической, а при эксплуатации контактного способа получения серной кислоты — и глубокой химической очистке. Газ, выходящий из колчеданных печей, увлекает пыть колчеданного огарка, а так как огарок содержит кроме Fe_2O_3 и другие примеси, то все эти примеси могут быть обнаружены в печных газах. Вместе с печным газом летят As_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и другие примеси. При обжиге колчедана, содержащего около 43,9% S, 42,1% Fe, 5,2% нерастворимого остатка, 1,09% As, 0,85% влаги и другие примеси (Cu, Sb, SiO_2 и пр.), в полученной после очистке газа пыли обнаружено: свободной S — 0,18%, S в виде сульфатов — 16,31%, As_2O_3 — 69,07%, Fe_2O_3 — 2,03%, песка — 2,65%, окиси сурьмы — 1,68%, CuO — 0,14% и влаги — 6,51%. Кроме этих веществ в пыли может содержаться CaSO_4 , сернокислая закись железа, марганец, Bi, Se, Te и пр. В зависимости от конструкции печей, от формы обжигаемого колчедана, скорости печных газов, состава колчедана, содержание пыли в газах — различно. В среднем при применении механических печей содержание пыли варьирует от 2 до 4 г в 1 м³ газа.

Примеси в горячем печном газе могут находиться в форме механически взвешенных частиц (пыль Fe_2O_3 и пр.) или в форме газа (напр. As_2O_3). В зависимости от назначения газа (для камерного или контактного процесса) применяют тот или иной способ очистки.

При эксплуатации камерного процесса бывает достаточным выделение пыли, при эксплуатации же контактного процесса требуется более глубокая очистка, состоящая иногда, кроме применения пыльных камер, в применении промывателей (см. ниже) или же специальных электрических очистителей.

При механической очистке печные газы пропускают через особые пыльные камеры, принцип очистки газа в которых основан на уменьшении скорости газов, благодаря чему пыль выделяется.



Фиг. 55.

Если газ пропускать через какую-либо камеру большего сечения, то вследствие уменьшения скорости газов материальные частички (пыль) под влиянием своего веса будут падать из газового потока на дно камеры. Однако это падение возможно лишь в том случае, если газовый поток имеет вполне определенную максимальную высоту, а камера — определенную длину.

Представим себе газовый поток, разделенный горизонтальными плоскостями $A-B-C-D$ на ряд потоков малой высоты (фиг. 55). Газ движется в направлении, указанном стрелками слева направо. Предположим, что какая-нибудь материальная частица a находится в газовом потоке. Под влиянием силы тяжести она будет стремиться упасть на плоскость $B-B$; с другой стороны, под влиянием движущегося потока газа эта материальная частичка будет стремиться двигаться в горизонтальном направлении. Складывая эти движения, мы получим траекторию пути пылинки, изображенную пунктиром. Эта пылинка упадет на плоскость $B-B$ где-то в месте b .

Для пылинки c , которая расположена в другом канале несколько выше, чем пылинка b , мы также имеем некоторую траекторию

(см. пунктир) движения. Здесь мы видим, что пылинка вышла из канала вместе с газом, не осевши на плоскость $C - C$.

Таким образом становится совершенно ясным принцип устройства пылеуловителей.

1. Расстояние между горизонтальными плоскостями должно быть по возможности минимальным, для того чтобы материальная пылинка могла упасть на горизонтальную плоскость.

2. Длина плоскостей должна быть не менее определенной величины, чтобы пылинки, находящиеся даже в самой верхней части газового потока, могли упасть на нижнюю плоскость.

3. Сечение всей группы каналов должно быть по возможности таким, при котором скорость газа допускала бы падение пылевидных частичек.

На практике расстояние между отдельными плоскостями делают равным 60 мм (для удобства чистки плоскостей от осевшей пыли меньшее расстояние неудобно). Длину плоскостей при указанной высоте делают не менее 4 м.

Камеру делают такого сечения, при котором скорость газа составляла бы не более 0,3—0,4 м в секунду.

Падающая пылинка, находящаяся в газе, испытывает сопротивление этого газа (или той среды, в которой эта пылинка находится). Это сопротивление может быть выражено следующей формулой (Ньютона): $S_1 = kgv^2$, где k — коэффициент, зависящий от вязкости среды, от формы тела и единиц измерения, g — поверхность трения тела и v — скорость падения тела.

Таким образом, скорость падения пылинки может быть выражена уравнением:

$$v = \sqrt{\frac{S_1}{kg}}$$

При теле, имеющем форму шара (с радиусом R), падающем в воздухе, будем иметь следующую формулу:

$$S_1 = 0,00027 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot v^2.$$

Тело, имеющее форму шара, при падении под влиянием силы тяжести p имеет равномерное ускорение, вследствие чего сопротивление среды (S_1) равномерно увеличивается. Как только это сопротивление будет равным силе тяжести, так тело будет падать с постоянной скоростью. Максимальная постоянная скорость может быть выражена в уравнении: $kgv^2 = \frac{4}{3} \pi R^3 (D - d) \cdot g$, где D — плотность падающего тела, d — плотность среды и g — ускорение (равное 981 см в сек.). Иначе говоря правая часть уравнения представляет собою действующую силу

земной тяжести для шара. Из вышеприведенной формулы может быть определена скорость v в см в сек.: $v = 2200 \sqrt{R(D-d)}$, т. е. максимальная скорость падения шарообразного тела пропорциональна корню квадратному из радиуса тела. Иначе говоря, с уменьшением размера пылинки уменьшается скорость тела.

Эта формула оказалась применимой лишь для тел, падающих со скоростью не менее 5 м в сек. Если мы имеем дело с пылинками, обладающими скоростью менее 0,5 м в сек., то сопротивление среды подчиняется следующей формуле Стокса (Stokes):

$$S = 6\pi \cdot R\eta \cdot v,$$

где v — скорость пылинки, R — радиус пылинки и η — коэффициент вязкости среды. Когда сопротивление среды S будет равным силе тяжести f , т. е. когда пылинка начинает падать с постоянной скоростью, будем иметь:

$$6\pi \cdot R \cdot \eta \cdot v = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 g (D-d)$$

или

$$v = \frac{g \cdot R^2 (D-d)}{4,5}$$

Рассматривая эту формулу Стокса, мы видим, что максимальная постоянная скорость падения пылинки пропорциональна квадрату радиуса пылинки, в то время как по формуле Ньютона эта скорость пропорциональна корню квадратному из радиуса тела.

Например капелька воды при диаметре ее в 0,05 мм, при падении в воздухе имеет скорость 31,1 см в сек. При радиусе в 10 раз меньшем (т. е. 0,005 мм) скорость составит всего лишь 0,311 см в сек., т. е. в 100 раз меньшую.

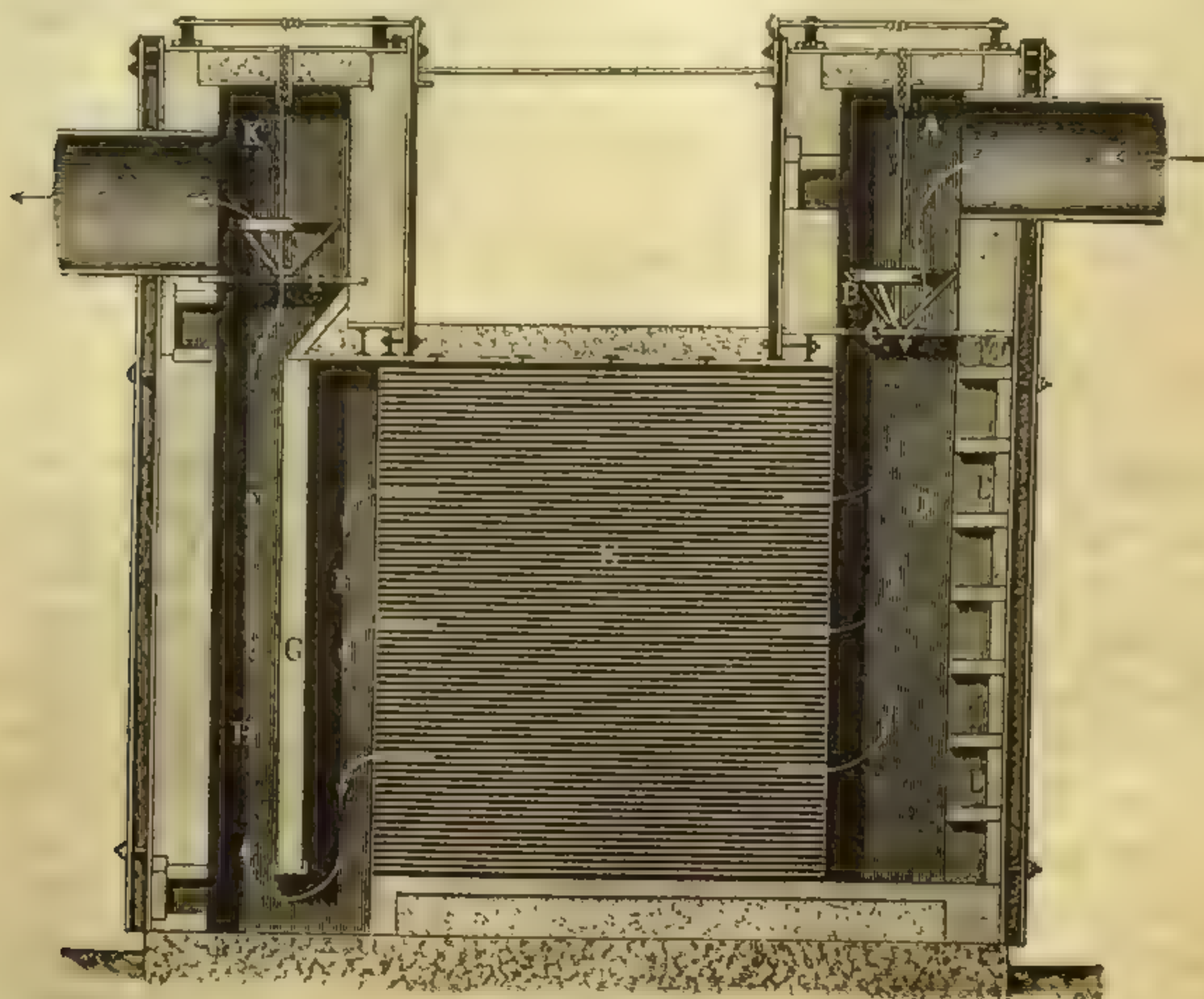
Основываясь на формуле Стокса, можно сказать, что в камере, осаждение пыли в которой происходит благодаря разделению газового потока на ряд струек малой высоты (114 мм), осаждение пылинок далеко не полное. Лишь те пылинки, которые имеют диаметр больше 0,01 мм, способны осесть на плиты (при длине плит около 4 м); пылинки меньшего диаметра при скорости газа в 0,1 м в сек. не осаждаются.

Наиболее совершенной пыльной камерой, сконструированной на принципе осаждения пыли из струек газа малой высоты, является камера Говарда (Howard), изображенная на фиг. 56.

Печной газ поступает в трубу (с правой стороны чертежа), попадает в камеру А, затем в пространство D, откуда поступает в камеру Е, в которой помещен ряд горизонтально расположенных железных листов. Газ проходит через малой высоты каналы, образованные этими листами, попадает в пространство F, откуда в канал H и через трубу K выходит из пыльной камеры.

Благодаря железным горизонтально расположенным листам газ разбивается на ряд тонких струек малой высоты. При прохождении газа через эти каналы высотой всего 60 мм многие частички пыли, находящиеся даже в самой высшей части канала, успевают при прохождении газа осесть на железные листы.

Пыль, осевшая на эти листы, периодически очищается с них особыми гребками через дверцы *L*. Обычно применяют пыльную камеру, состоящую из нескольких самостоятельных отделений. При чистке одного из этих отделений от пыли отдельные камеры выключают с помощью конических клапанов *J* и *B*.



Фиг. 56.

В пыльных камерах подобного рода не удастся очистить газ от примесей, которые летят в виде газа или же в виде мельчайшей пыли (пылевые суспензии). Вследствие содержания в колчедане влаги и сульфатов образуется серная кислота, которая вместе с SO_2 летит в виде паров; эти пары не могут быть извлечены из газов применением указанных пыльников. Для выделения такого рода примесей применяют химическую или специальную электрическую очистку. Именно пропускают газы через серную кислоту или же через ряд фильтров, наполненных мелким фильтрующим материалом, или наконец через специальные электрические очистители (см. ниже).

При переработке газа в свинцовых камерах бывает достаточным произвести очистку печного газа в описанных пыльных камерах. При

переработке газа в контактных аппаратах, при применении в качестве катализатора платины, кроме механической очистки в пыльных камерах применяют еще и химическую очистку, ибо As, Se и некоторые другие примеси, находящиеся в печном газе, „отравляют“ катализатор, т. е. делают его недействительным в смысле окисления SO_2 в SO_3 . Аппараты, применяемые для химической очистки печного газа, будут описаны нами при описании контактного способа получения серной кислоты.

В последние годы с целью очистки печных газов как от механических, так и от химических примесей применяют электрические пыльные камеры.

Указанный способ очистки был открыт еще в 1824 году Гольфельдом (Hohlfeld), но на практике стал применяться в широком масштабе лишь в начале двадцатых годов настоящего столетия сперва в цементной, затем в металлургической промышленности, а позднее — в химической индустрии, в частности в сернокислотном производстве.

Заслуга применения электричества в практике очищения газа от пыли принадлежит Коттреллю (Cottrell), который в Америке впервые стал применять электрические пылеуловители в цементной промышленности. Одновременно с Коттреллем этим вопросом успешно занимался Меллер (Möller) в Германии.

В настоящее время в Германии громадное большинство сернокислотных заводов оборудовано электрическими пыльными камерами, которые нашли широкое распространение также в Англии, во Франции и в других странах. В СССР также имеется несколько установок, работающих на сернокислотных, металлургических и сульфит-целлюлозных заводах.

Принцип устройства электрических пылеуловителей понятен из схемы установки, изображенной на фиг. 57.

Переменный ток обычного (нормального) напряжения в 220 — 500 вольт по проводам *A* поступает к распределительному щиту *B*, откуда по проводам *C* поступает в трансформатор *D*. Здесь происходит трансформация тока до 50 000 вольт (есть установки, где ток трансформируют до 200 000 вольт). Следовательно в трансформаторе происходит преобразование переменного тока низкого напряжения (220—500 вольт) в переменный же ток высокого напряжения (50 000—200 000 вольт).

Из трансформатора ток высокого напряжения поступает в так называемый „выпрямитель“ *E*, где переменный ток преобразуется (выпрямляется) в ток постоянный (прямой). Выпрямитель приводится в движение от мотора *F*, питаемого током от распределительного щита *B*.

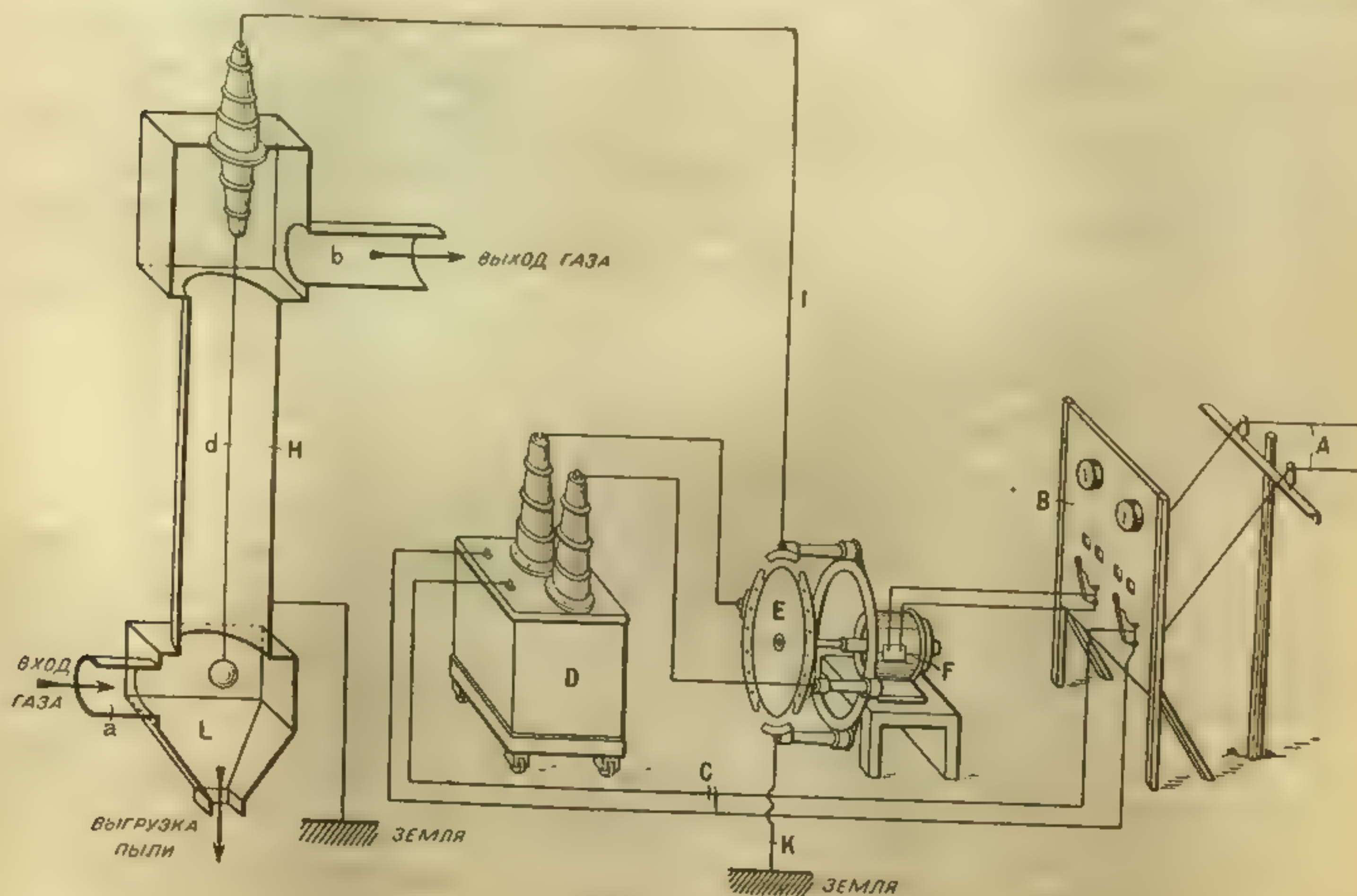
Из выпрямителя постоянный ток высокого напряжения поступает собственно в электрический пылеочиститель. Последний представляет собою трубу *H*. Газ, подлежащий очищению, поступает в боковую

трубу *a*, проходит трубу снизу вверх и выходит уже в форме очищенного газа из отростка *b*.

В центре трубы *H* находится провод *d*, соединенный с отрицательным проводом выпрямителя. Труба *H* заземлена; также заземлен и положительный провод *K*, идущий от выпрямителя.

Таким образом мы имеем заряженными постоянным током высокого напряжения центрально расположенный электрод *d* (отрицательный полюс) и трубу *H* (положительный полюс).

Если в трубу *H* ввести какое-либо изолированное тело или пылинки какого-либо газа, то эти пылинки получают заряд того же знака,



Фиг. 57.

как и центрально расположенный электрод. Так как пылинки могут свободно перемещаться, то они будут притягиваться к противоположно заряженному проводнику, т. е. в данном случае они будут осаждаться на внутренней поверхности трубы *H*, заряженной положительным электричеством.

Таким образом вследствие электронов, которые исходят от отрицательного проводника, происходит ионизация газа. Если в газе находятся какие-либо примеси, например пыль, то образовавшиеся ионы газа соединяются с пылинками, и последние перемещаются от одного электрода к другому — противоположному.

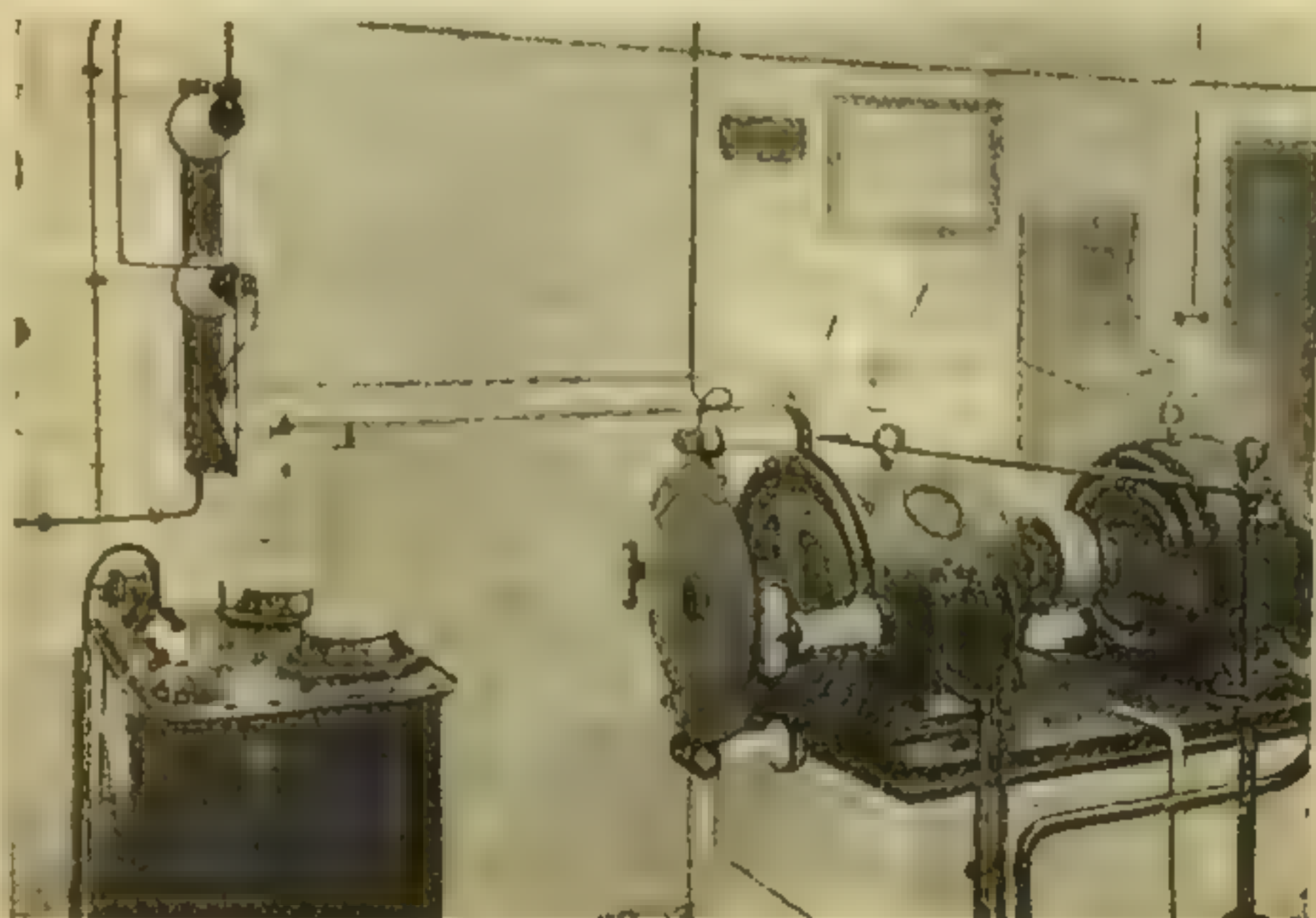
Пыль, находящаяся в газе, оседает на внутренней поверхности трубы и при периодическом постукивании по поверхности трубы

сваливается в бункер *L*, находящийся в нижней части трубы, откуда извлекается.

На фиг. 58 показан внешний вид трансформатора (слева) и выпрямителя переменного тока в постоянный (справа). В виду применения тока весьма высокого напряжения, который является смертельным, с одной стороны приходится устанавливать трансформатор и выпрямитель в изолированном помещении, с другой — защищать провода и делать их совершенно недоступными для обслуживающего персонала.

Благодаря особым предохранительным устройствам (автоматическим выключателям и пр.) несчастных случаев в практике не бывает.

На практике обычно применяют камеры, состоящие из нескольких параллельно расположенных труб, через которые и пропускают очищаемый газ. В сумме сечение этих труб выбирают таким, при котором скорость газа равна 1—1,5 м в секунду.



Фиг. 58.

Трубчатая пыльная камера системы Лурги (Lurgi) изображена на фиг. 59. Подлежащий очищению газ поступает в трубу *A*, проходит сверху вниз по группе вертикально расположенных труб *B*, в центре которых находится отрицательный (в форме проволоки) электрод, и затем поступает во вторую (правую) половину камеры, где проходит также через группу параллельно расположенных труб *C*, направляясь снизу вверх. Из трубы *D* выходит газ, уже очищенный от пыли.

Периодическим постукиванием по внешним поверхностям труб (устраивают особые приспособления с механически действующими молоточками) пыль сваливается в бункера *E*, *E*, откуда периодически извлекается.

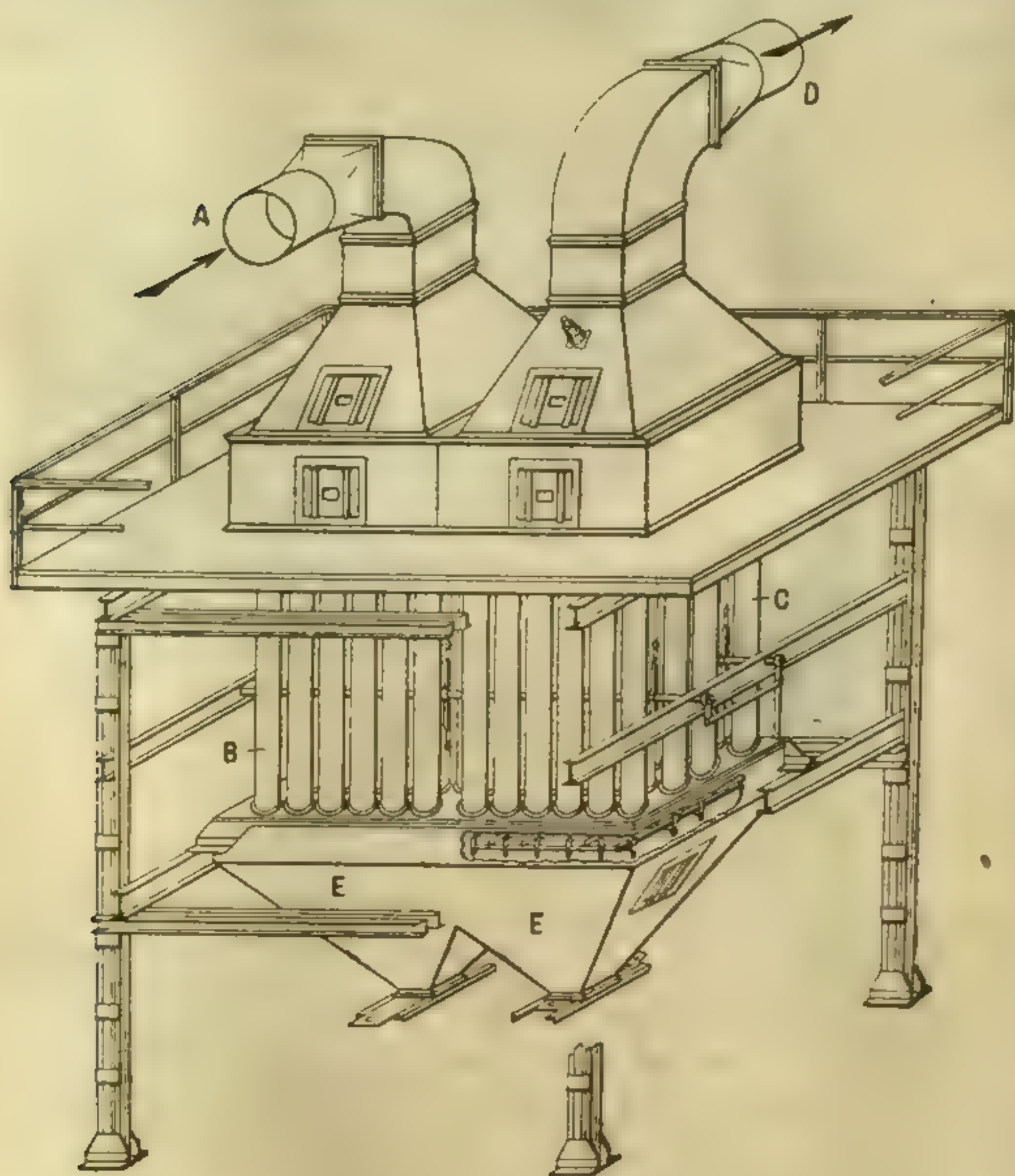
На фиг. 60 изображен внешний вид трубчатой пыльной камеры.

В газе колчеданных механических печей содержится, как было указано выше, от 2 до 4 г пыли в куб. м газа (газ приведен к 0°). Электрическое пылеочистление дает возможность выделить от 90 до 99% пыли, находящейся в газе. Так например газ колчеданных печей содержал до очищения 3,81 г пыли в куб. м, а после очищения — только 0,04 г,

т. е. было выделено $3,81 - 0,041 = 3,769$ г пыли, что от имевшегося первоначального количества (3,81 г) составляет 98,9 %.

Процент выделения пыли из очищаемых газов зависит как от конструкции камер и ее размеров, так и от характера пыли.

Мощность установки, обслуживающей электрическую пыльную камеру, весьма незначительна и составляет всего несколько киловатт. Например для пыльной камеры, обслуживающей 4 печи Геррес-



Фиг. 59.

гоффа (т. е. на 12 т серного колчедана в сутки), требуется установка в 2,5 киловатта. Таким образом расход электрической энергии в сутки составит $24 \cdot 2,5 = 60$ киловатт-часов.

Для очищения газов колчеданных печей чаще применяют пластинчатые пыльные камеры, принцип устройства которых понятен из нижеследующего объяснения.

Представим себе трубчатую пыльную камеру, состоящую из ря-

да вертикально расположенных труб, в центре которых расположены отрицательные электроды в форме проволоки. Сечение группы труб дано на фиг. 61, А. Если мы разрежем трубы пополам (вдоль через их центр) и будем постепенно расправлять (развертывать), как это показано на фиг. 61, В, то получим две неровные поверхности $a - a$ и $b - b$, образующие щель, в середине которой находятся отрицательные электроды.

Выпрямляя эти поверхности до плоскости $c - c$ и $d - d$ (фиг. 61, D), мы и получим схему устройства пластинчатой пыльной камеры.

Таким образом пластинчатая электрическая пыльная камера состоит из ряда вертикально расположенных плоскостей, между кото-

рыми помещены вертикальные отрицательные электроды в форме проволоки.

На практике вместо сплошных пластин применяют сетки, как это видно из фиг. 62 (разрез камеры).

Подлежащий очищению газ поступает в камеру через *A*, огибает перегородку *D*, идет между пластинами (заряженными положительным электричеством) снизу вверх и, пройдя канал *C*, выходит в форме очищенного газа через *E*.

Пыль скапливается в бункере *B*. На практике применяют обычно две или несколько камер, работающих параллельно. При ремонте одной из них последняя выключается с помощью клапанов *F* и *H*, которые, опускаясь, прикрывают соответствующие отверстия для входа и выхода газа.

На фиг. 63 дан разрез (двумя взаимноперпендикулярными вертикальными плоскостями) электрической камеры Лурги, состоящей из двух отделений и очищающей газ от четырех печей Герресгоффа (12 *m* колчедана в сутки).

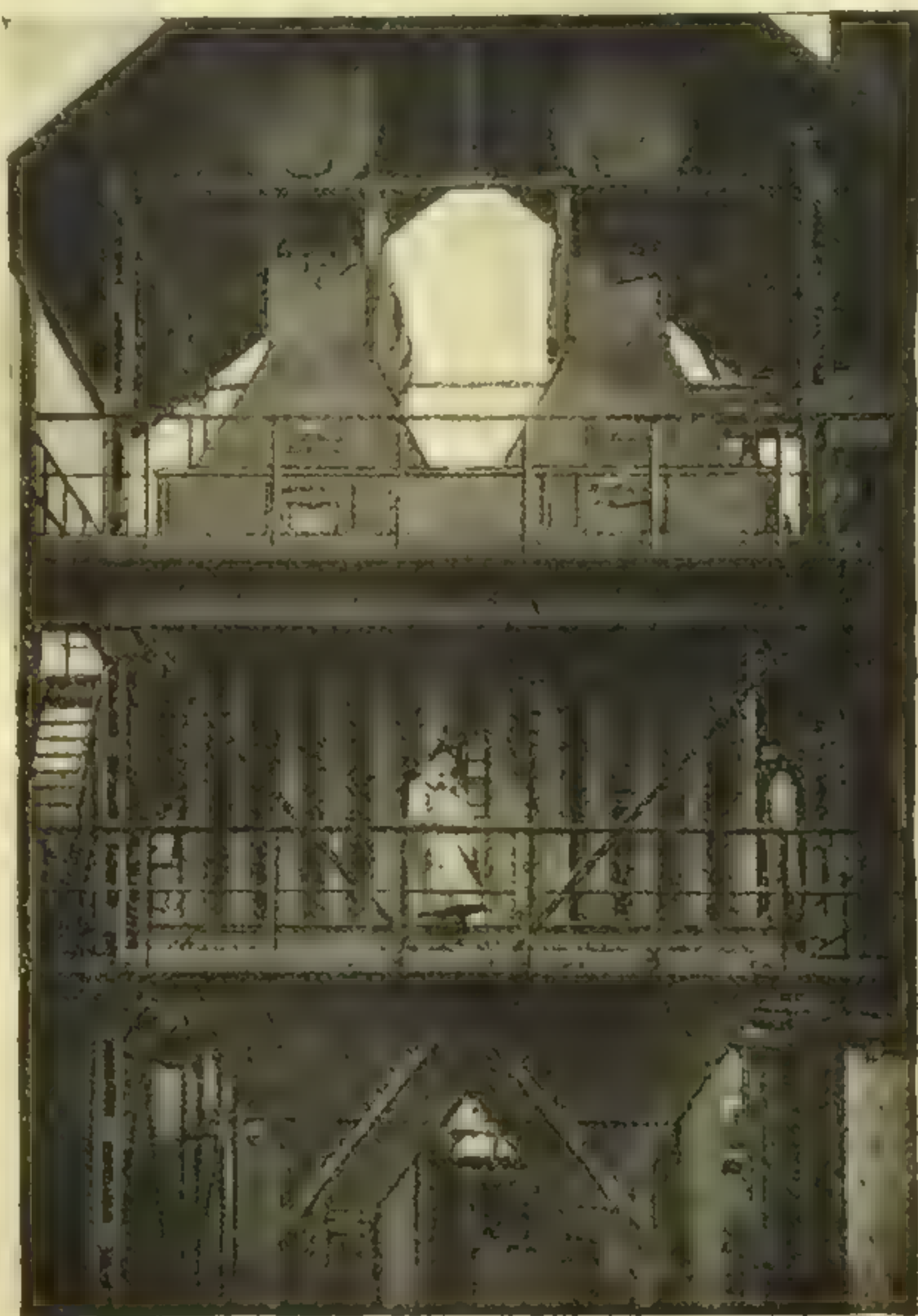
Газ поступает в трубу *A*. Отрицательные (излучающие) электроды *B* представляют собою пучки проволок из хромоникелевого сплава. Все эти проволоки висят на балочках *C*, сделанных из кварца (изоляторы). Проволоки проходят через направляющую раму, которая не позволяет им смещаться, и натянуты при помощи груза *D*.

Пластины, на которых осаждается пыль, представляют собою рамы с натянутой на них железной проволочной сеткой *F* с просветами 12×12 мм. Для стряхивания пыли имеются внутри камеры молоточки *I*, которые ударяют по швеллерным балочкам *H* (к ним подвешены сетчатые электроды).

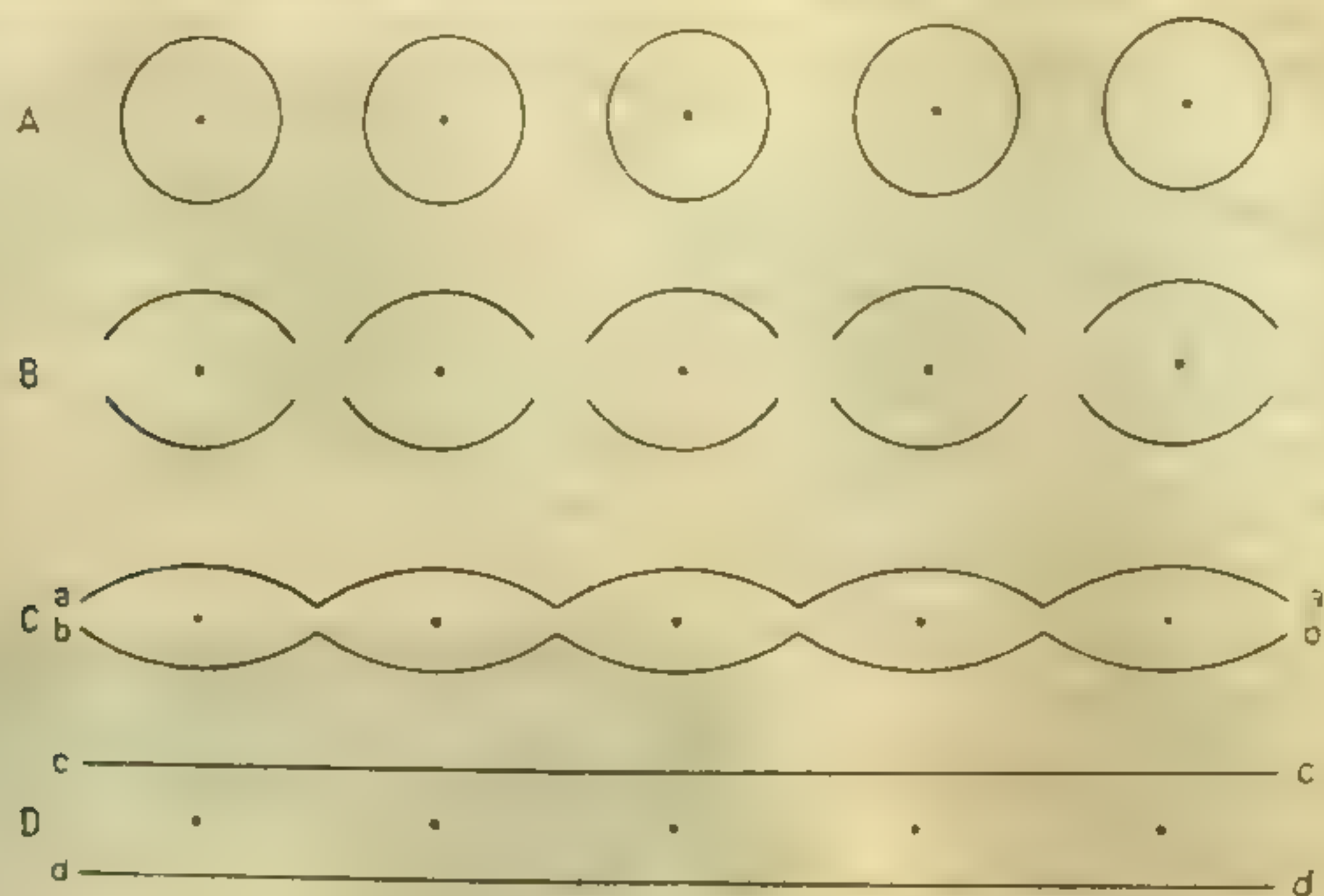
Клапаны *L* служат для выключения камеры (камера состоит из двух одинаковых отделений). Эти клапаны опускаются в песочный затвор *K*.

Камера выкладывается из белого кирпича на глине или же на цементе. Снаружи — обыкновенный красный кирпич.

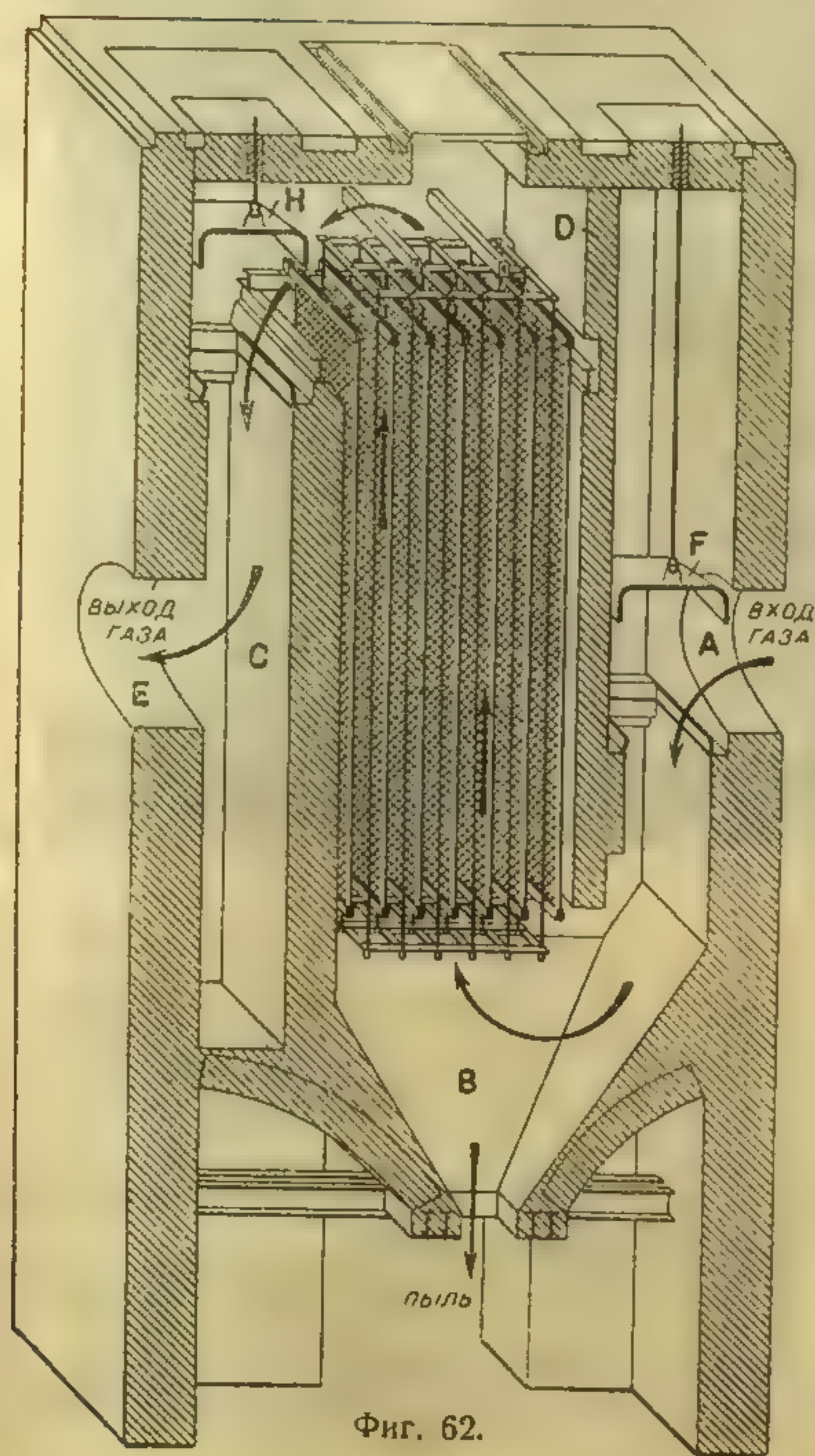
Электрические пыльные камеры очень компактны. Камера на 6 *m* колчедана, сжигаемого в сутки, занимает площадь $4,13 \times 3,63$ м и имеет высоту 8 м (соответственно на 18 *m* колчедана 4×4 м).



Фиг. 60.



Фиг. 61.



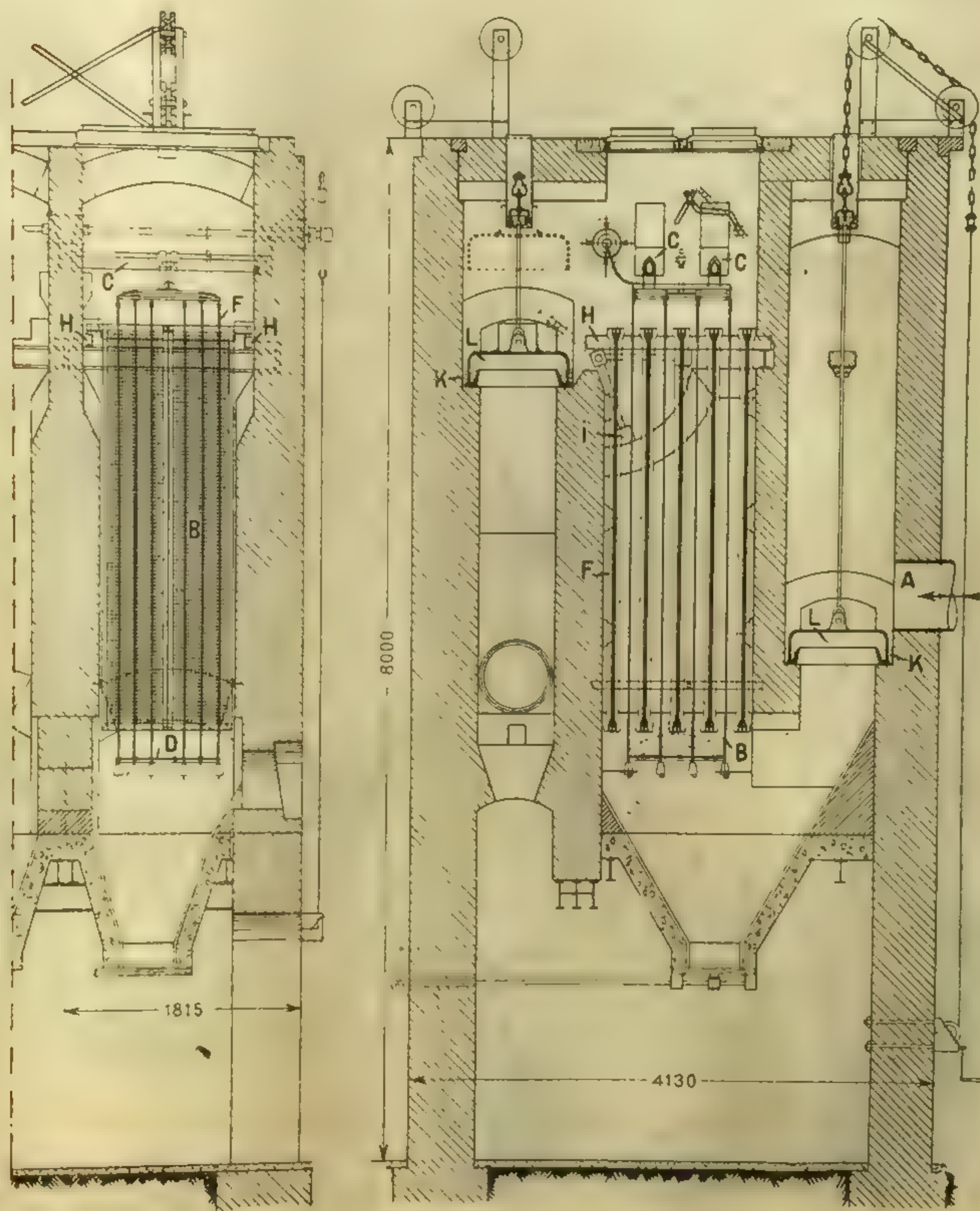
Фиг. 62.

На фиг. 64 изображен внешний вид электрической пластинчатой камеры, обслуживающей установку, состоящую из механических колчеданных печей, сжигающих в сутки 12 т колчедана.

Описанные электрические камеры работают при температуре газа около 300—450° (при минимуме в 260°). Такой температурой действительно обладают газы, выходя из колчеданных печей до пыльной камеры. Температура выше 500° вредна, так как при ней наблюдается деформация сетчатых электродов, ведущая к короткому замыканию; наоборот при температуре ниже 260° наблюдается разрушение электродов вследствие конденсации паров серной кислоты.

При электрическом пылеочищении газ очищается только от механически взвешенных частиц. Очистка от As_2O_3 в описанных камерах не происходит, так как при температуре 300—450° As_2O_3 нахо-

дится в форме газа. Однако после охлаждения газа и превращения As_2O_3 в туман его можно выделить при помощи электрических



Фиг. 63.

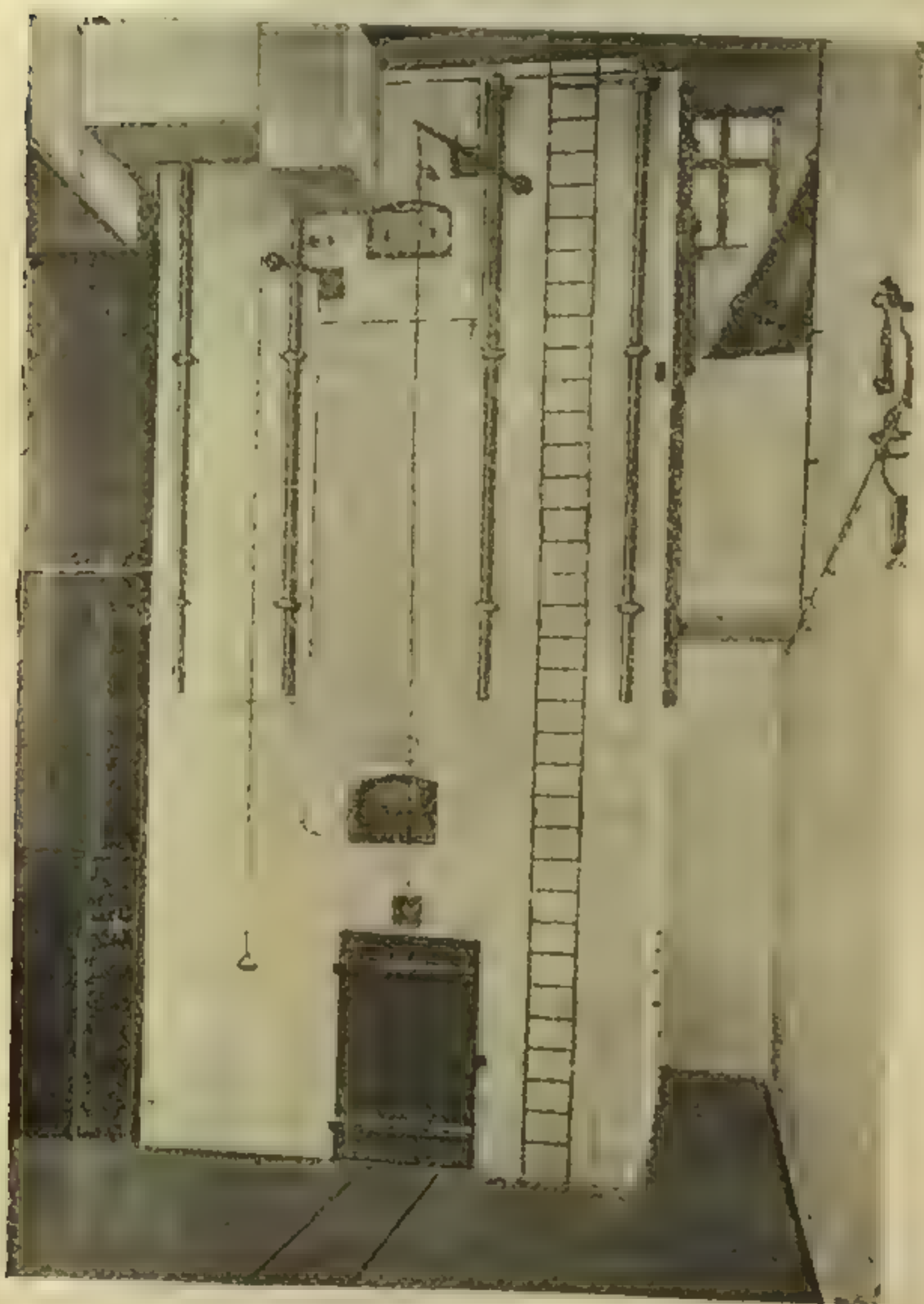
камер, что и практикуется в производстве серной кислоты контактным способом (см. ниже — контактный способ получения серной кислоты).

Электрические пыльные камеры применяются не только для очистки газов колчеданных печей. Они с успехом применяются для

очистки газов, полученных сжиганием газоочистительной массы, цинковой обманки, при разложении гипса, для очистки газов медеплавильных печей и пр.

Электрическая пыльная камера (системы Сименс-Шуккерт) для очистки газа содержащего SO_2 и полученного из медеплавильных печей, изображена на фиг. 65. Газ применяется для переработки его в серную кислоту. Кроме электрических камер Лурги и Сименс-Шуккерта находят некоторое применение камеры Оски (Oskey), в особенности в цементной промышленности. Эти камеры сконструированы таким образом, что допускают их постепенное увеличение в зависимости от увеличения нагрузки (количество очищаемого газа).

Для улавливания паров серной кислоты, которые выделяются при концентрации серной кислоты, также с успехом применяются электрические камеры (см. ниже).



Фиг. 64.

Камерный способ получения серной кислоты.

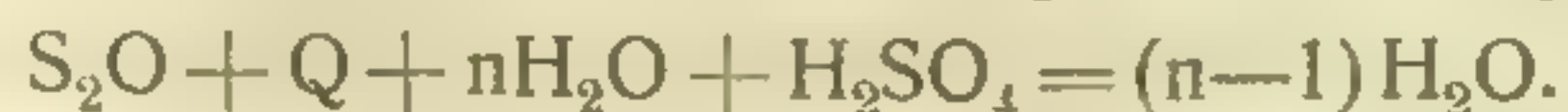
Камерный способ получения серной кислоты по существу является контактным способом, ибо в этом процессе катализатором являются окислы азота.

Сущность камерного способа заключается в следующем. Печной газ, после соответствующей его очистки в пыльных камерах (химической очистки газа не требуется), пропускается через башню, наполненную полыми цилиндрами или, что делается реже, кирпичом; эта кислотоупорная насадка орошается серной кислотой, заключающей в себе окислы азота (нитрозой). В этой башне, носящей название башни Гло-

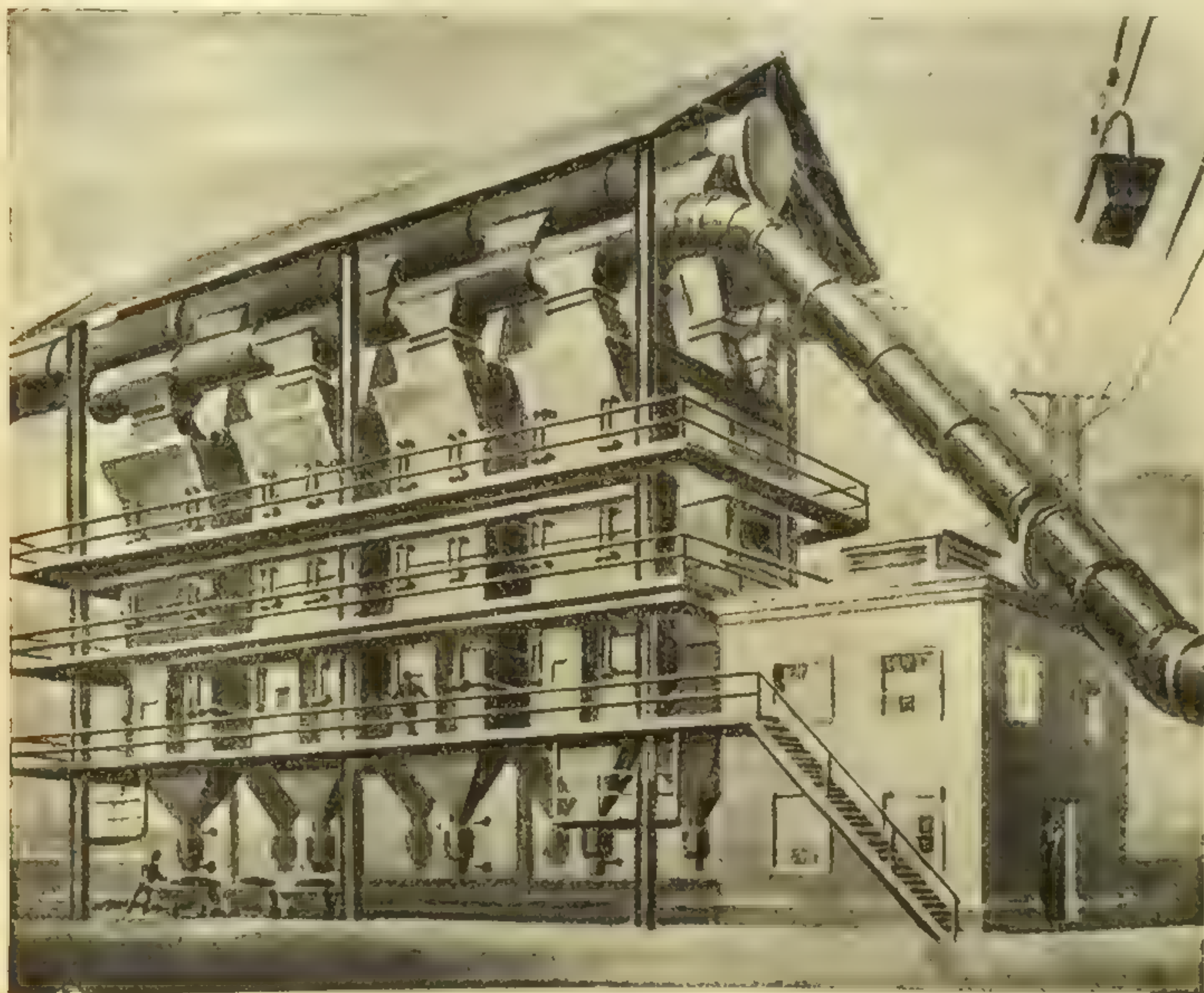
вера (по имени изобретателя ее Glover'a), под влиянием поступающих снизу печных газов, содержащих SO_2 , окислы азота выделяются из нитрозы и в виде газа вместе с печными газами, выделяющими SO_2 , O и N , поступают в ряд больших свинцовых камер, куда одновременно впускается пар или пульверизованная вода.

Находящийся в печных газах SO_2 , под влиянием окислов азота,

являющихся катализатором, соединяется с кислородом, содержащимся в печном газе, и вместе с водой (или паром) дает серную кислоту:



Из последней камеры катализатор — окислы азота поступают в одну или ряд башен Гей-Люссака (Gay-Lussac), наполненных коксом, орошаемым серной кислотой, выходящей из башни Гловера. Эта кислота улавливает окислы азота, образуя нитрозу, которая



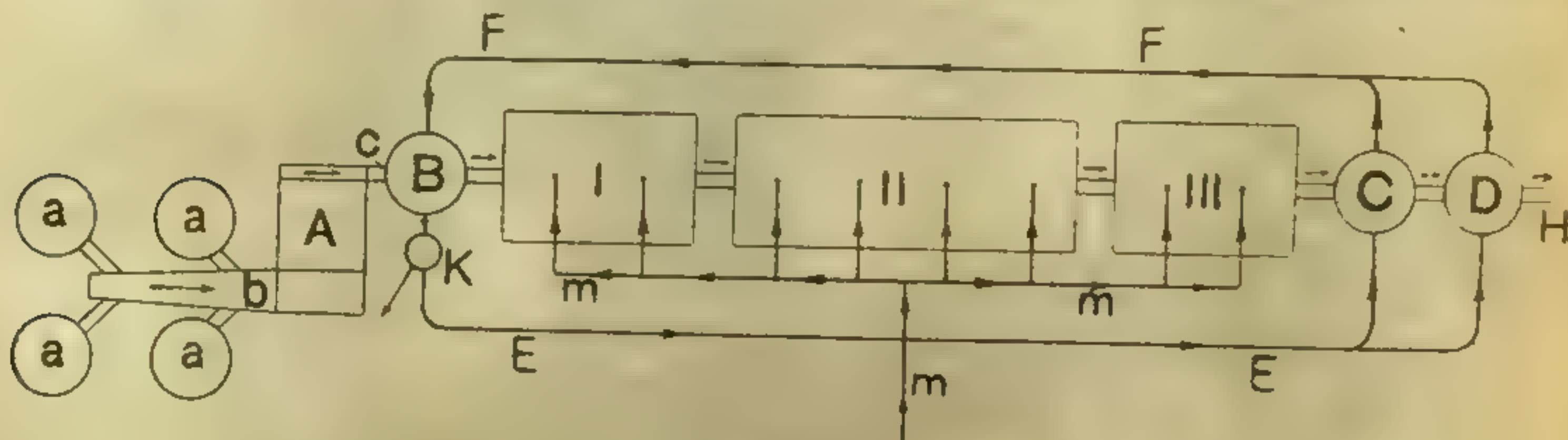
Фиг. 65.

поступает в башню Гловера. Следовательно мы имеем замкнутый процесс, который нагляднее всего может быть представлен схемой, изображенной на фиг. 66. Печной газ из печей *a*, *a* по трубе *b* поступает в пыльную камеру *A* для очистки его от пыли и затем по трубе *c* направляется в башню Гловера *B*. Газ в башню Гловера поступает снизу. Башня Гловера наполнена кислотоупорными цилиндриками или кирпичом, который орошается нитрозой, вытекающей из башен Гей-Люссака (*C* и *D*), находящихся в конце системы. Под влиянием SO_2 , находящегося в печном газе, нитроза разлагается на окислы азота и серную кислоту. Последняя вытекает из

башни Гловера, охлаждается в холодильнике *K* и по трубе *E* подается на верх башен Гей-Люссака (*C* и *D*) для поглощения выходящих из последней камеры окислов азота, образуя нитрозу, которая по трубе *F* поступает на башню Гловера *B*.

Следовательно серная кислота, необходимая, с одной стороны, для поглощения окислов азота в башнях Гей-Люссака и, с другой стороны, для снабжения башни Гловера окислами азота (из нитрозы), совершает замкнутый цикл.

Из башни Гловера печной газ, содержащий уже окислы азота, из верхней части башни направляется последовательно в I, II и III свинцовые камеры, куда по трубам *m* впускается пар (или pulverизованная вода). В этих камерах, которых может быть и более трех,



Фиг. 66.

образуется серная кислота, оседающая вследствие охлаждения (конденсации) на дно камер. Из последней (в нашей схеме из III) свинцовой камеры газы, не содержащие SO_2 , но содержащие окислы азота, кислород и азот, направляются в нижнюю часть первой башни Гей-Люссака (C), которую проходят следовательно снизу вверх; из первой башни C газы поступают во вторую башню Гей-Люссака (D) также снизу, и, отработанные, освобожденные от окислов азота, газы из верхней части второй башни D выводятся в атмосферу через трубу H.

Описанный процесс теоретически должен совершаться без расхода катализатора, — в данном случае без расхода окислов азота, т. е. в камерах и башнях всегда должно находиться определенное и неизменное количество окислов азота, не теряемое во время процесса. Практически в процессе получения серной кислоты часть окислов азота теряется, что объясняется растворением окислов азота в образующейся серной кислоте, негерметичностью аппаратуры и частичным восстановлением высших окислов азота до низших, которые не являются катализатором для окисления SO_2 . Для пополнения теряемых в процессе окислов азота в верхнюю часть башни Гловера непрерывно вводится азотная кислота, компенсирующая ту потерю, которая всегда имеет место при эксплуатации камерного процесса.

В свинцовых камерах получается серная кислота в $50-53^{\circ}\text{Bé}$ ¹, что соответствует содержанию в ней от 62,5 до 67% H_2SO_4 ; остальное, если не считать примесей, целиком приходится на воду.

Аппаратура. Башня Гловера. Главнейшее назначение башни Гловера — это снабжение камер окислами азота. В башне Гловера под влиянием SO_2 печных газов происходит разложение нитрозы („денитрация“) на окислы азота и H_2SO_4 .

Башня Гловера монтируется из толстого (около 4—5 мм) листового свинца и изнутри обложена кислотоупорным кирпичом без всякого связующего цемента. Это делается с целью предохранения свинца от действия высокой температуры печных газов и разъедающего действия окислов азота. В сечении башня Гловера бывает квадратная или лучше круглая. Высота башни Гловера, точно так же, как и поперечное сечение ее, различна и зависит от объема камер, которые обслуживаются данной башней. Обычно объем башни Гловера варьирует от 2 до 4% от объема всех камер. Высота башни Гловера колеблется от 8 до 14 м. Внутри, в нижней части башни Гловера, имеется свод, сделанный также из кислотоупорных кирпичей, с отверстиями (фиг. 67); на свод нагружается насадка-кирпичи, уложенные таким образом, что между ними находятся каналы, необходимые для прохода газа и кислоты, или же, что является

¹ Уд. вес жидкостей проще всего определять с помощью ареометра, который представляет собою полый короткий стеклянный цилиндр, переходящий наверху в стеклянную полую длинную трубку. В нижней части цилиндра имеется груз. Внутри стеклянной трубки находится шкала. Устройство ареометра основано на том, что плавающее тело определенного веса погружается в жидкость тем глубже, чем меньше ее уд. вес. Точка, до которой такой прибор, снабженный градуированной шкалой, погружился в данном растворе, прямо указывает на величину уд. веса этого раствора. Уд. вес обычных жидких тел или растворов изменяется в очень узких пределах, — примерно от 0,7 до 1,8, вследствие чего уд. веса приходится выражать числами с сотыми долями, что трудно в смысле запоминания и нередко ведет к ошибкам. С целью устранения этого неудобства введены ареометры, из которых наибольшее применение имеет ареометр со шкалой, предложенной Боме (Baumé). Нуль этой шкалы соответствует уд. весу дистиллированной воды, а 10 — соответствуют уд. весу 10-процентного раствора поваренной соли при $17,5^{\circ}\text{C}$ (или уд. весу 1,0731). Теперь ареометр Боме градуируют следующим образом: определяют 0° по чистой воде, затем наносят точку в 66° (уд. вес химически чистой 100-процентной серной кислоты) и шкалу от 0 до 66° делят на 66 равных частей. В Англии распространен ареометр со шкалой Тведделя, где каждый градус соответствует увеличению уд. веса на 0,005. Существуют и другие шкалы (Брикса, Картье и др.), которые распространения не получили. Для перевода градусов Bé (Боме) в истинные удельные веса существуют простые таблицы или же пользуются формулой

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}, \text{ где } d — \text{уд. вес, а } n — \text{показание ареометра в градусах } \text{Bé}.$$

В СССР уд. веса жидких минеральных кислот, например H_2SO_4 , HNO_3 и HCl выражают в градусах Bé .

наиболее распространенным, башню наполняют полыми, сделанными из кислотоупорной глины цилиндриками (фиг. 68).

Эти гончарные цилиндрики, находящиеся в нижней части башни Гловера, имеют относительно большой диаметр (около 200 мм); по мере приближения их к верху башни цилиндрики берутся меньшего диаметра. В верхней части башни Гловера диаметр цилиндриков варьирует от 80 до 120 мм. Башня Гловера представлена на фиг. 69. Свинцовая оболочка *a* подвешена на кольца *b*, укрепленные на кронштейнах *c*, эти последние в свою очередь прикреплены к стойкам *s*. Отдельные свинцовые цилиндры, подвешенные на кольцах *b*, спаяны между собой.



Фиг. 67.



Фиг. 68.

Дно башни Гловера представляет собой свинцовую сковороду *у*, в которую опущены свинцовые стенки башни. Благодаря этому получается гидравлический затвор, не позволяющий газам из башни проникнуть в окружающую атмосферу. Внутри башни, в нижней ее части, помещаются гончарные колосники *е*, или свод, который изображен на фиг. 67, а до самого верха башня футерована кислотоупорным кирпичом *d*, толщина которого уменьшается снизу вверх. Внутри башня Гловера наполнена цилиндриками, которые кладутся на колосники *е* почти до верха башни. Сверху имеется свинцовая крышка *h* с многими отверстиями с гидравлическими колпачками *f*, через которые в башню Гловера поступает нитроза.

Газ поступает по трубе *т* и выходит из башни по трубе *п*. Кислота, оросив насадку башни, поступает в сковороду *у*, откуда по трубе *т* поступает в холодильник, а затем в сборники. Иногда башню Гловера делают из вольвикской лавы (см. ниже), в сечении круглую, без свинцовой оболочки.

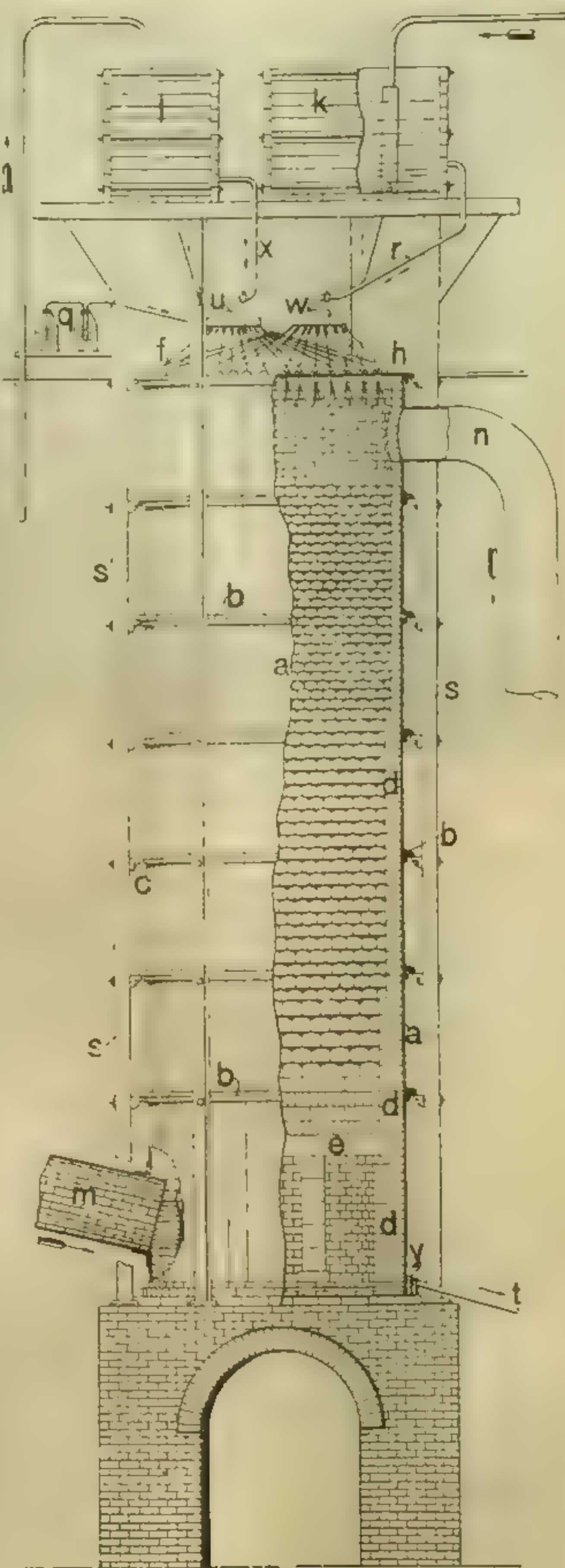
В башне Гловера происходит не только „денитрация“, т. е. выделение окислов азота из нитрозы. В ней совершается еще целый ряд процессов, а именно:

- 1) образование серной кислоты,
- 2) концентрация серной кислоты,
- 3) охлаждение печного газа,
- 4) очищение печного газа,
- 5) образование пара (который поступает в камеры).

Таким образом башню Гловера можно рассматривать не только как „денитратор“, но и как реакционный аппарат для получения серной кислоты, как аппарат для концентрации серной кислоты, как холодильник для газа, как очиститель печных газов, поступающих в камеры, и наконец, как генератор пара, поступающего в первую камеру.

Наличие окислов азота, SO_2 и O и присутствие воды обуславливают образование серной кислоты в башне Гловера. Энергичное перемешивание реагирующих газов благодаря наличию больших поверхностей (насадки башни) способствует интенсивному образованию серной кислоты.

В 1 куб. м башни Гловера получается серной кислоты значительно больше, чем в 1 куб. м объема камер, именно на башню Гловера приходится от 15 до 30 % от всего количества серной кислоты, доставляемой системой, или 1 куб. м башни Гловера дает в среднем серной кислоты в 15 раз больше, чем 1 куб. м объема камер. Печной газ из печей. (пройдя пыльную камеру) поступает в башню Гловера с температурой от 250 до 400°. Соприкасаясь



Фиг. 69.

с нитрозой, горячий газ выделяет из нее окислы азота, а также воду, так как нитроза содержит около 22% воды (60° Вё). Если бы башню



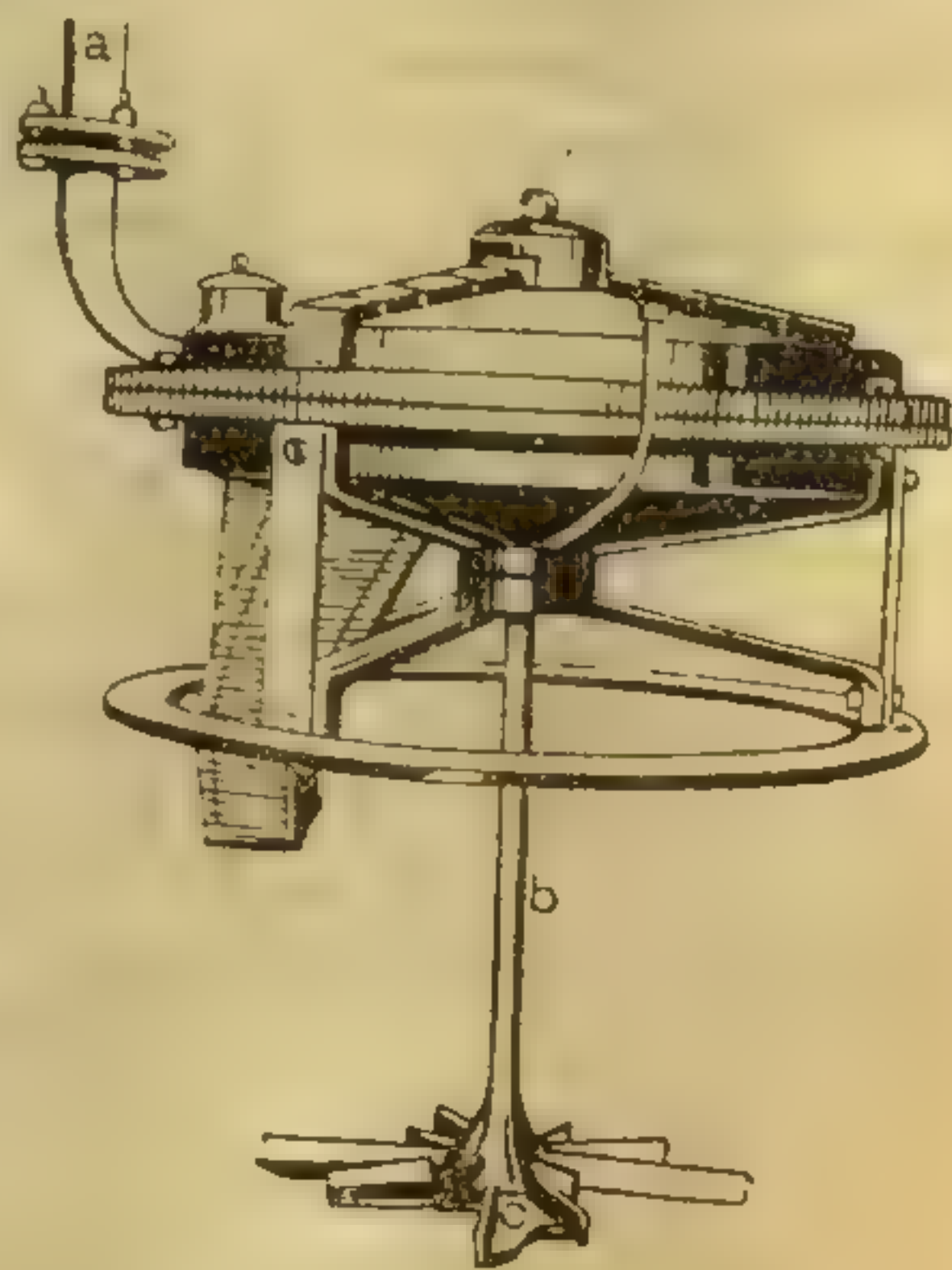
Фиг. 70.

Гловера орошали только нитрозой, то последняя, выделив окислы азота, под влиянием высокой температуры стала бы выделять воду (концентрироваться), образуя кислоту крепче 60° Вё. Этого допустить нельзя, ибо, чем выше крепость серной кислоты, тем труднее из нее выделять окислы азота. Поэтому в башню Гловера одновременно с нитрозой впускают воду (или слабую серную кислоту) (см. фиг. 69) в таком количестве,

при котором крепость вытекающей гловерной кислоты не превышала бы 60° Вё. Иначе говоря, ту воду, которая действием высокой температуры выделяется из нитрозы, пополняют впуском в башню Гловера воды или слабой серной кислоты, содержащей большой процент воды.

Нитроза поступает в бак *k*, вода или слабая кислота — в бак *l*. По трубам *r* и *x* нитроза и слабая кислота поступают в распределители *u* и *w*. Теряемые в процессе производства окислы азота в виде азотной кислоты вводятся в башню Гловера из сосудов *q*. На фиг. 70 дан внешний вид распределителей для нитрозы и слабой кислоты.

Для распределения кислоты (нитрозы в башнях Гловера или гловерной кислоты в башнях Гей-Люссака) в последнее время с успехом применяют центробежные распределители Петерсена (Petersen). Такой распределитель изображен



Фиг. 71.

на фиг. 71. Кислота (нитроза или гловерная кислота) с некоторой высоты, т. е. под небольшим напором, поступает по трубе *a* в турбинку, которая вращает полую ось *b*. Через эту ось кислота поступает в лопатки *c* и распыляется, орошая насадку башни.

Из башни Гловера печной газ вместе с парами воды, выделенными из нитрозы, поступает в первую свинцовую камеру. Теряемые в процессе образования серной кислоты окислы азота пополняются введением азотной кислоты в башню Гловера. За границей (Германия) теряемую в процессе производства азотную кислоту вводят в башню Гловера в виде окислов азота, полученных окислением аммиака по способу Оствальда (см. ниже — получение азотной кислоты окислением аммиака).

Горячий печной газ в башне Гловера отдает большую часть своего тепла орошающей башню кислоте, нагревает ее примерно до $t^{\circ} = 120-130^{\circ}$, а сам охлаждается с $300-350^{\circ}$ до $80-120^{\circ}$, т. е. по отношению к печным горячим газам башня Гловера является „холодильником“.

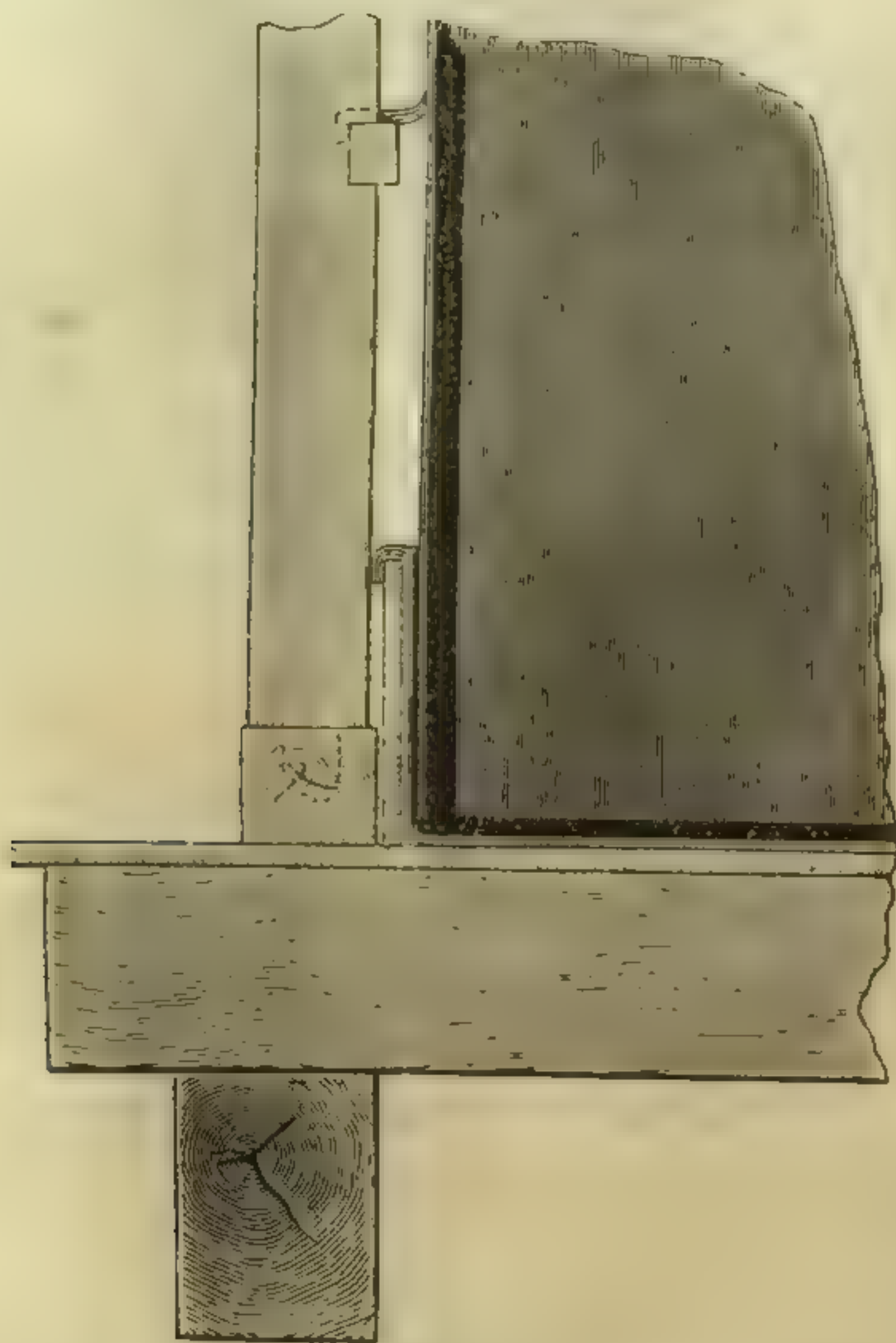
Печной газ, несмотря на очистку его в пыльной камере, все же содержит еще различные примеси, которые улавливаются в башне Гловера кислотой. Благодаря этому, с одной стороны, удается получить в камерах более чистую серную кислоту, а с другой стороны — вытекающая из башни Гловера кислота, если для очистки газа не применялась электрическая пыльная камера, сильно загрязняется различными примесями, окрашивающими ее в грязно-красноватый цвет.

Вытекающая из башни Гловера горячая кислота поступает в холодильник, где охлаждается. Из холодильника гловерная кислота поступает в сборник, откуда большая часть кислоты с помощью центробежных насосов или же с помощью сжатого воздуха подается на башни Гей-Люссака, а часть кислоты, та, которая образовалась в башне Гловера, выводится из системы и применяется для производства некоторых минеральных солей, соляной и азотной кислот и пр. Эта так называемая гловерная кислота при применении неэлектрических пыльных камер загрязнена Fe, As, Se и др. примесями, как было указано выше, окрашена в грязно-красноватый цвет и находит применение лишь в некоторых производствах.

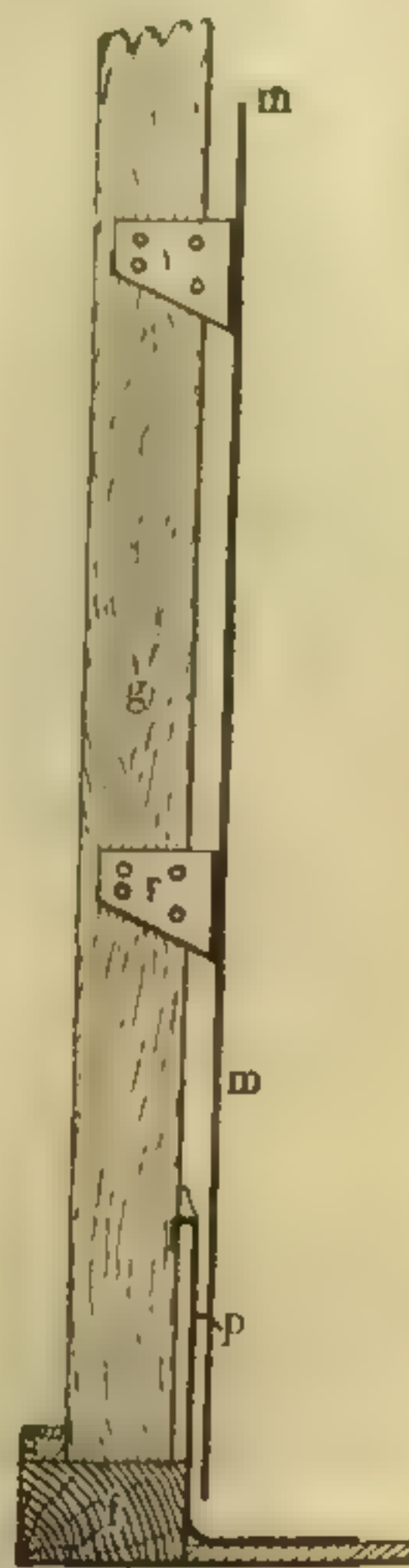
При применении электрических пыльных камер кислота, проходящая через башню Гловера, частично удерживает As_2O_3 , Se и те примеси, которые в пыльной камере не были уловлены.

Устройство и работа камер. Из башни Гловера печной газ с окислами азота, охладившись в башне Гловера до $80-120^{\circ}$ поступает последовательно в ряд камер. Камеры строятся из листов свинца толщиной около 2 мм, спаянных между собою при помощи пламени гремучего газа. В сечении камеры прямоугольные

и в нижней части (фиг. 72) камер имеется свинцовый противень с невысокими стенками (до 1 м), внутрь которого опущены боковые стенки камер, подвешенные на деревянном или железном каркасе. Серная кислота, образующаяся в камерах, помещается в указанном противне, благодаря чему образуется гидравлический затвор, не позволяющий газам, находящимся в камере, проникнуть во внешнюю атмосферу. Свинцовые боковые стенки камер прикреплены к деревянным (или же металлическим) стойкам свинцовыми лапами, как это показано на фиг. 73. Свинцовый потолок камер также подвешен к деревянным



Фиг. 72.

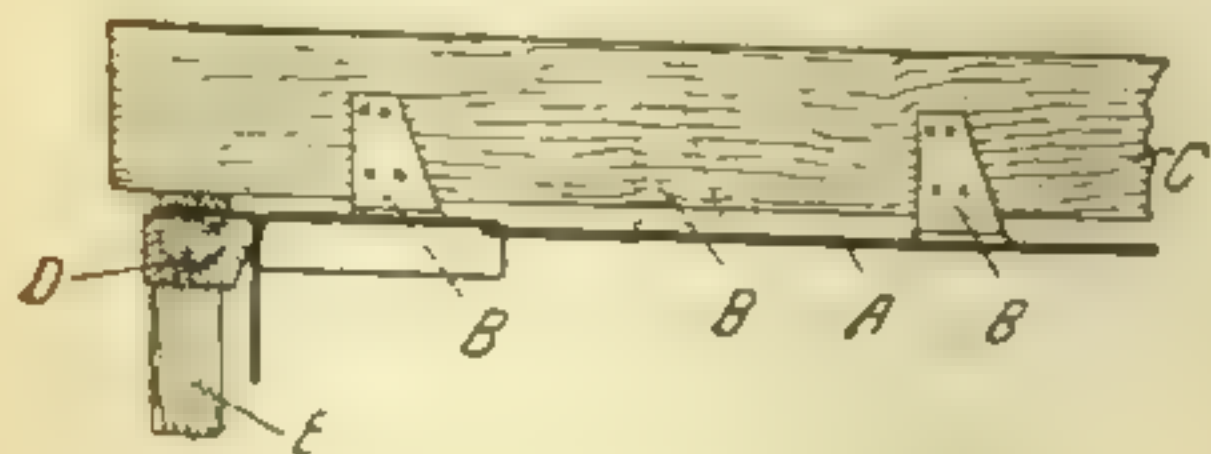


Фиг. 73.

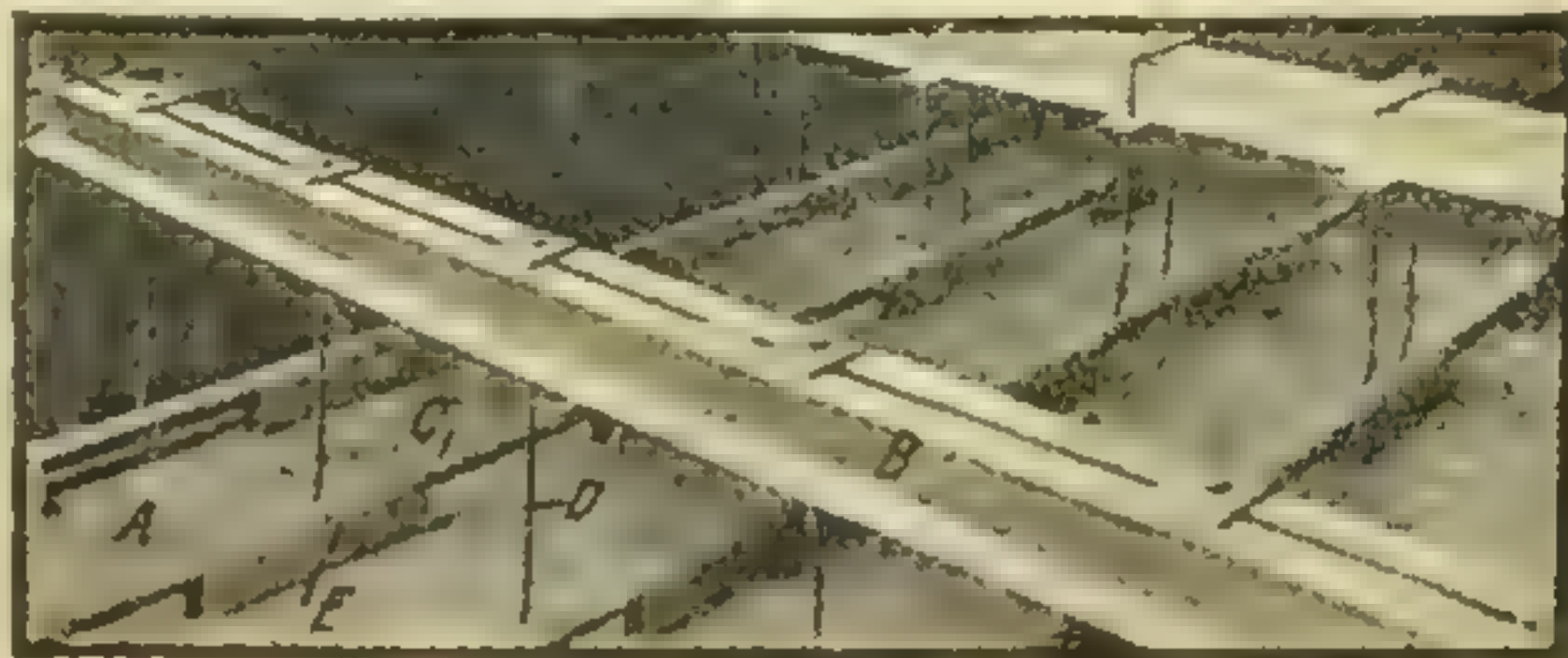
балкам *C*, как это показано на фиг. 74. Балки *C* покоятся на стойках *E*, которые служат для поддержки боковых стенок камеры. Стенки камеры главным образом держатся балкой *D*, на которую подвешен свинец. Лапки *B*, припаянные к свинцовому потолку камер *A*, укреплены к балке *C*. Иногда, для поддержки потолка камер применяют железную конструкцию, как это указано на фиг. 75. В этом случае по длине камер располагают железные прутья *C*, которые одной стороны поддерживаются подвесками *D*, прикрепленными к стропилам здания или к специально для этой цели положенным

балкам *B*, а с другой стороны эти прутья *C* прикреплены к потолку камер *A* посредством полуцилиндрических лапок *E*.

Деревянный каркас строящихся камер изображен на фиг. 76.



Фиг. 74.



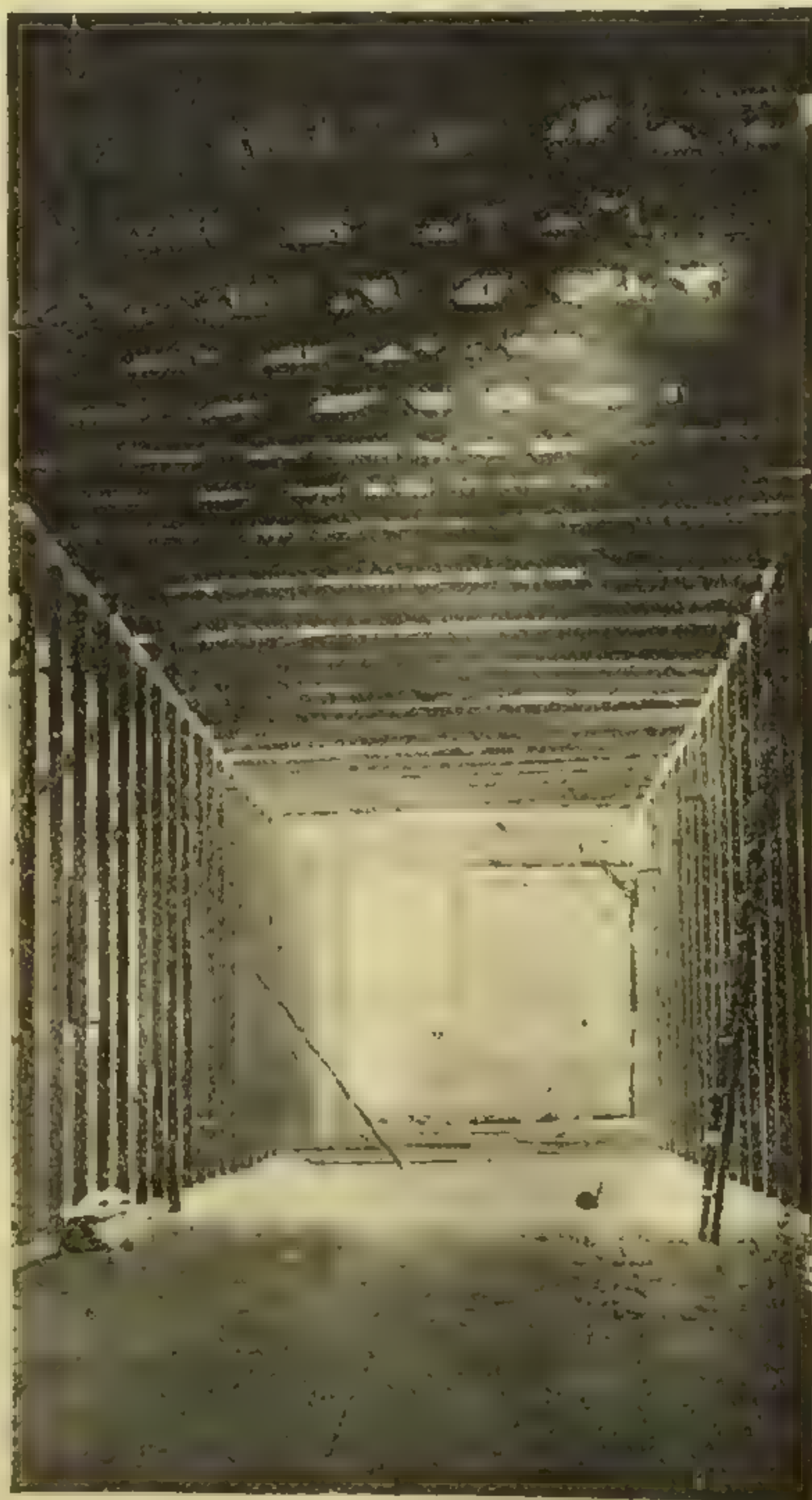
Фиг. 75.

Водяной пар вводится в камеру обычно сверху — в потолок камеры. Чаще вместо пара вводят пульверизованную воду.

Обычно сооружают 3 — 4 последовательно соединенных камеры, различного или одинакового размера. Бывают системы, состоящие из пяти и более камер. Наиболее часто встречаются системы, состоящие из трех камер.

Объем камер также варьирует в больших пределах, в зависимости от количества перерабатываемого в них SO_2 . В обыкновенных камерах получают от 4 до 6 кг моногидрата серной кислоты из 1 куб. м камер в сутки. А так как 1 кг серного колчедана практически дает 1,25 кг моногидрата серной кислоты, то на 100 кг сжигаемого в сутки серного колчедана необходим объем камер от 20 до 30 куб. м.

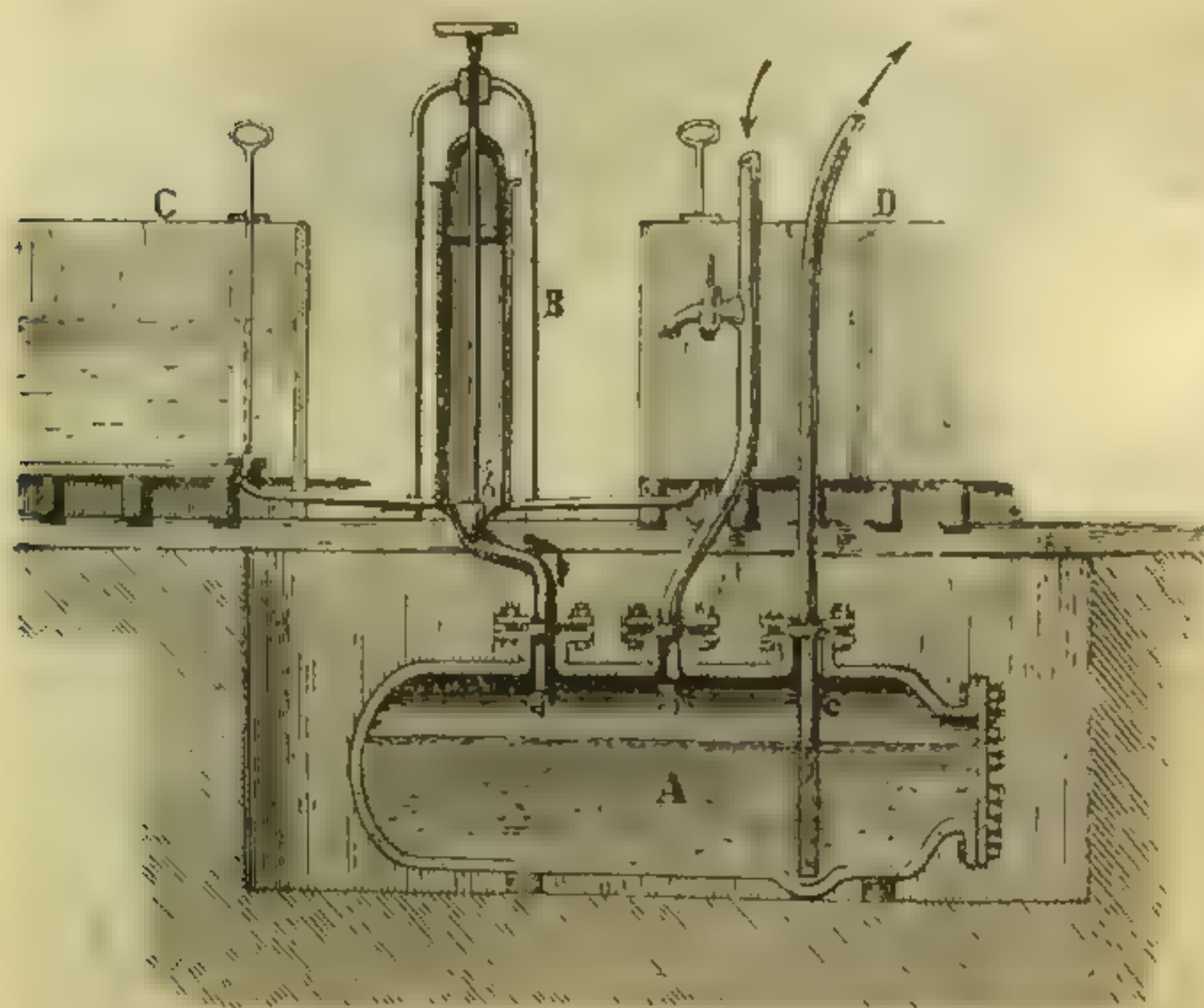
Свинцовые камеры строятся высотой от 8 до 20 м, при ширине от 5 до 8 м (камеры старой постройки бывают шире — до 10—12 м). Длина каждой камеры различна и варьирует от 6 до 40 м,



Фиг. 76.

иногда доходя до 80 м. Общий объем камер варьирует от 2000 до 10 000 куб. м.

Устройство башен Гей-Люссака. По своему устройству башни Гей-Люссака сходны с башней Гловера. Разница заключается лишь в том, что башни Гей-Люссака не имеют кислотоупорной футеровки и насажены не кислотоупорными цилиндрами, а пористым коксом. Объем башен Гей-Люссака варьирует от 4 до 7% от объема камер. В сечении башни Гей-Люссака обычно делаются круглыми, реже квадратными или же шестиугольными. Диаметр башен Гей-Люссака варьирует от 1 до 4 м, при высоте от 10 до 15 м и выше. Обычно для одной системы камер сооружают 2 башни Гей-



Фиг. 77.

Приспособления для подъема кислот. Нитрозу на башню Гловера и Gloverовую кислоту на башни Гей-Люссака поднимают с помощью центробежных насосов или же сжатым воздухом в аппаратах монтежу (montejus). Последний аппарат изображен на фиг. 77.

В чугунный горизонтально расположенный цилиндрический котел А по трубе а кислота поступает из сборного ящика С или D. Как только монтежу заполнено кислотой, отверстие в распределительной муфте В закрывают пробкой о и по трубе b с помощью компрессора нагнетают воздух, который, давя на поверхность кислоты, выдавливает ее из монтежу по трубе с на большую высоту в сборные ящики, находящиеся несколько выше башен Гловера и Гей-Люссака.

Люссака. Реже количество башен достигает четырех и более. Башни Гей-Люссака обычно включаются последовательно. Устройство для орошения кокса Gloverовой серной кислотой такое же, как и на башне Гловера. Иногда башни Гей-Люссака внутри футеруют обыкновенным красным кирпичом; это делается с целью защиты свинцовой оболочки башен от кокса, который под влиянием веса верхних слоев насадки разрушает свинец, продырявливая его.

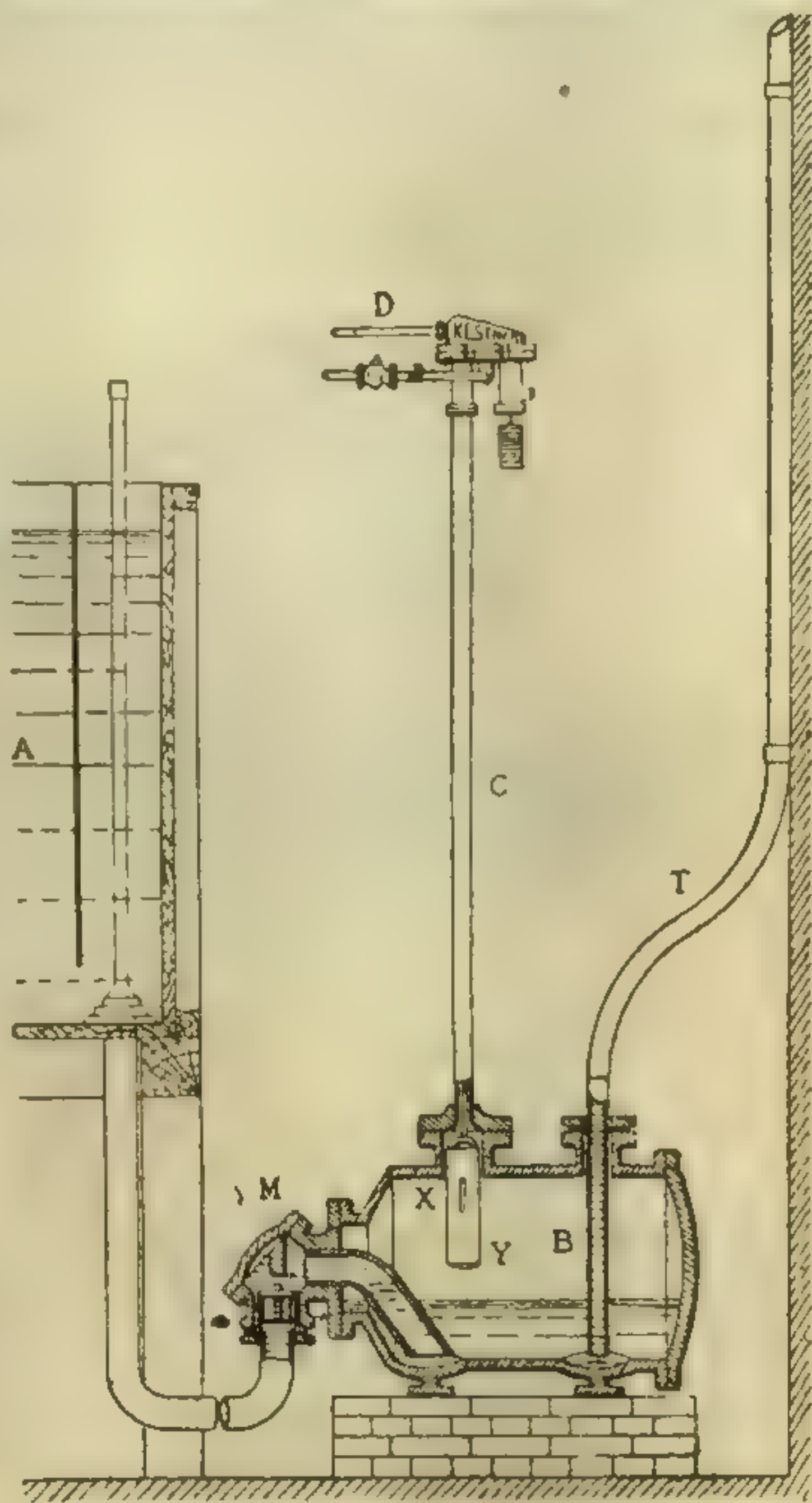
Вместо пробки *о*, закрываемой от руки, применяют самозапирающий клапан, который пропускает кислоту из ящика *С* в монтежу *А*; клапан этот автоматически закрывается при нагнетании воздуха в монтежу *А*.

Необходимость в наблюдении за работой этих аппаратов побудила применять автоматические подъемники (пульзометры). Такой автоматический подъемник показан на фиг. 78. Кислота из сборного ящика *А* поступает в подъемник *У* через автоматический клапан *М*. Как только кислота заполнила подъемник, поплавков *Х* приподнимается кислотой и открывает клапан, находящийся в коробке, расположенной на трубе *С*. Тогда по трубе *Д* и затем *С* через отверстие, находящееся в поплавке *Х*, воздух поступает в монтежу. Как только в монтежу развивается давление, последним автоматический клапан *М* закрывается и разобщает ящик *А* от монтежу. Давлением воздуха кислота из монтежу по трубе *В—Т* выдавливается.

Как только кислота выкачена из подъемника, воздух свободно может выходить по трубе *Т*, давление падает, и поплавков *Х* автоматически прекращает доступ воздуха в подъемник. Тогда кислота из ящика *А* снова через клапан *М* может поступать в подъемник, по заполнении которого опять совершается подъем, и т. д.

В настоящее время вместо аппаратов, работающих сжатым воздухом, с успехом применяют центробежные насосы. Последние при перекачке Glover's acid и Nitrosyl делают из обыкновенного чугуна.

При перекачке камерной серной кислоты (50—53 Вé) насосы делают из специальных сплавов, содержащих кремний и др. примеси (эти сплавы носят названия „термосилит“, „тантаер“ и пр.).

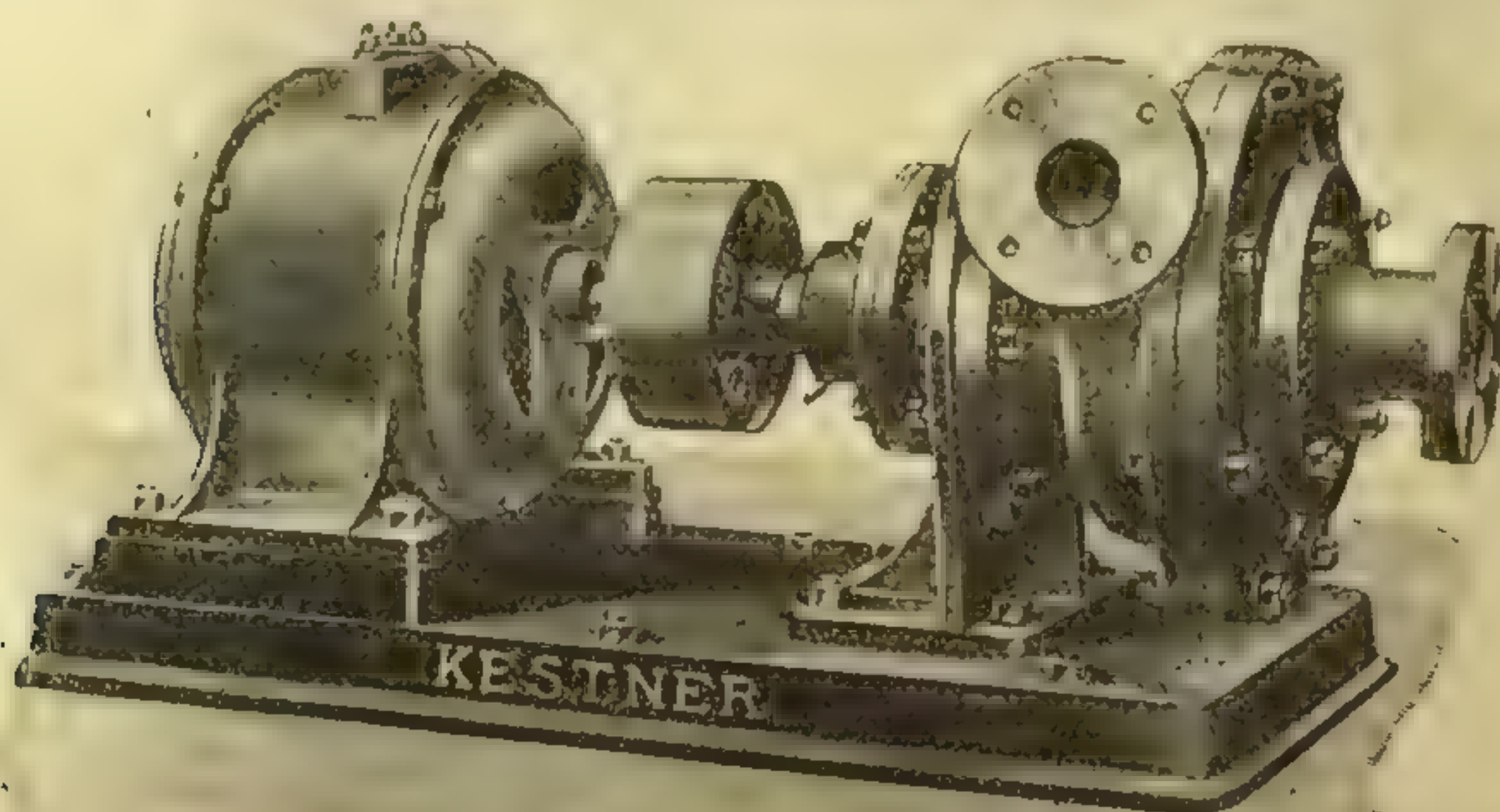


Фиг. 78.

На фиг. 79 дан внешний вид центробежного насоса на одной оси с мотором.

Для перекачки кислот в настоящее время с успехом применяют насосы Феррариса (Ferraris). Эти насосы в зависимости от крепости кислоты строят из чугуна, из твердого свинца (хартблея — сплава свинца с сурьмой) и из чугуна с эбонитовой обкладкой.

В таком плунжерном насосе, изображенном на фиг. 80, рабочий цилиндр, в котором движется поршень, не соприкасается с перекачиваемой кислотой. Последняя при движении поршня *A* вверх засасывается через трубу *B*, через клапан *C*, в камеру *D*. В этой камере



Фиг. 79.

находится масло, которое благодаря своему меньшему уд. весу располагается в верхней части камеры *D*. При обратном движении поршня *A* (т. е. при движении поршня сверху вниз) масло в камере *D* выдает кислоту в трубе *E*, через клапан *G*, в выкидную трубу *H*. При выдавливании кислоты клапан *C* закрывается, вследствие давления в камере *D*, автоматически.

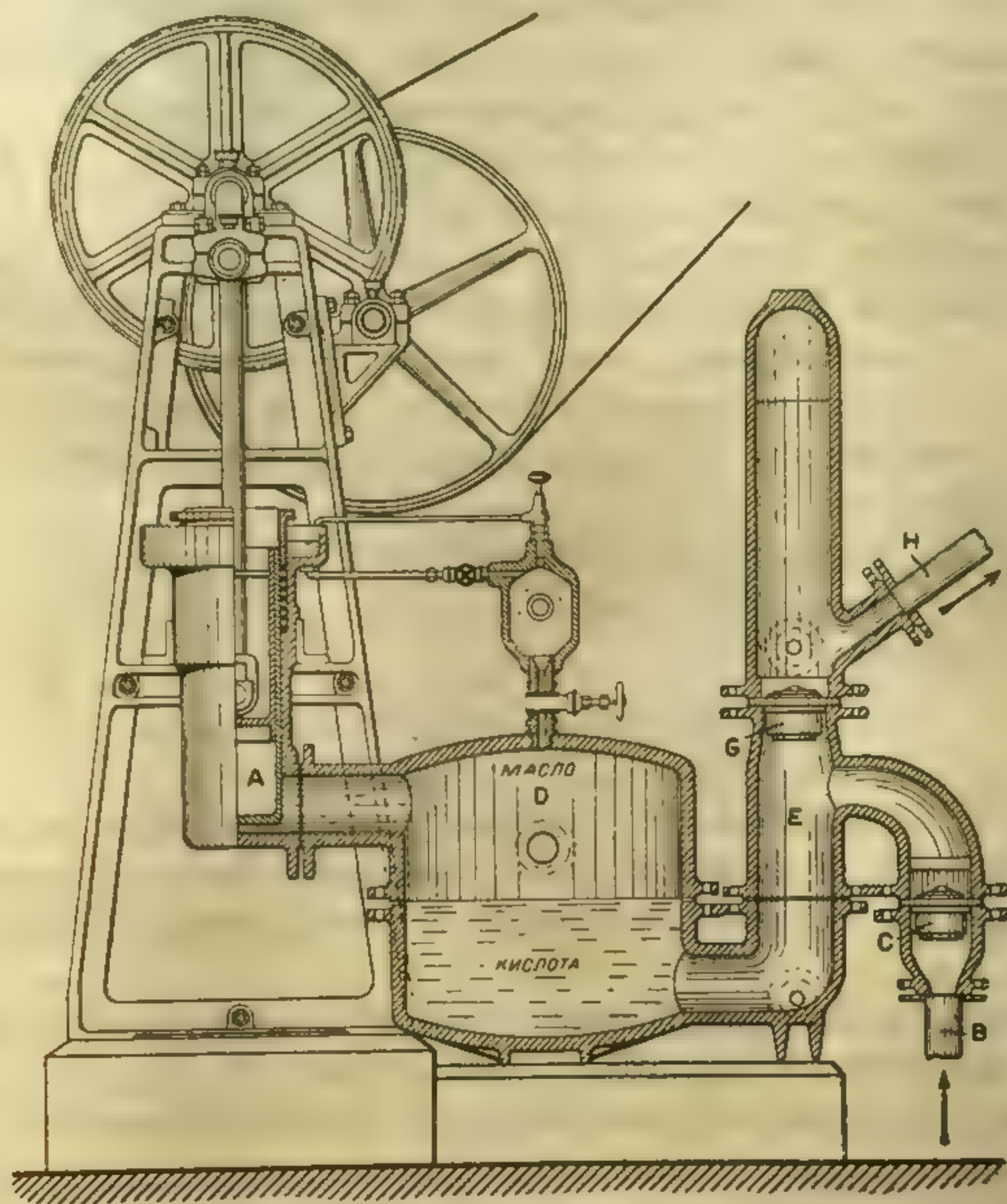
Насосы Феррариса конструируют производительностью от 1 700 до 9 000 л кислоты в час при высоте подачи до 40 м. Расход энергии для насоса в 1 700 л — 0,5 лош. силы, для насоса в 9 000 л в час — 1,8—2 лош. силы.

Теория камерного процесса.

Было много попыток объяснить сущность камерного процесса. Первое объяснение было дано Клеманом и Дезормом (1806 г.), которые полагали, что в камерном процессе воздух отдает свой кисло-

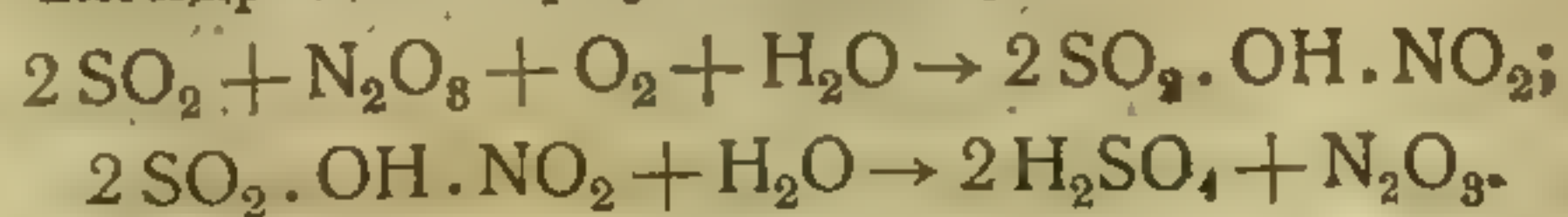
род окиси азота, образуя двуокись, у которой сернистая кислота, переходя в серную, в свою очередь отнимает кислород; образовавшаяся окись азота снова дает ту же реакцию.

В настоящее время из всех многочисленных теорий процесса образования серной кислоты в камерах наибольшего доверия заслуживает теория Лунге, который рассматривает камерный процесс не



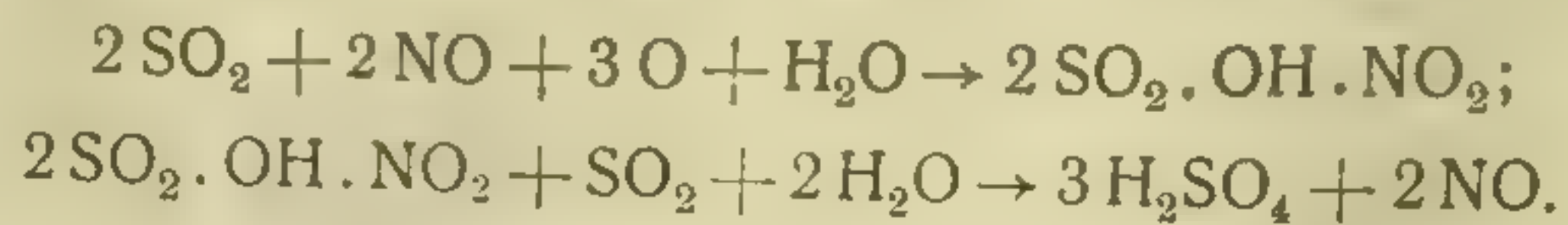
Фиг. 80.

как попеременное окисление и раскисление окислов азота, но как соединение азотистой кислоты или же окиси азота с SO_2 и кислородом воздуха в промежуточный продукт нитрозил-серную кислоту — $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$, которая при действии воды расщепляется на азотистый ангидрид и серную кислоту:



В первой части камерной системы нитрозил-серная кислота образуется за счет окиси азота и разлагается сернистым ангидридом на

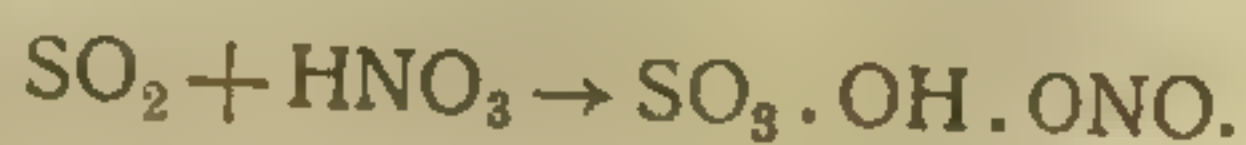
H_2SO_4 и NO , т. е. в передней части имеет место процесс денитрирования. Этот же процесс имеет место и в башне Гловера:



Следовательно в камерном процессе окислы азота (N_2O_4 , N_2O_3 и NO) являются очень деятельными ускорителями процесса образования серной кислоты, иначе говоря, процесса окисления SO_2 кислородом воздуха. Эти окислы азота рассматривают как катализаторы. Однако и без них окисление SO_2 кислородом воздуха возможно, но это окисление протекает необычайно медленно.

Образованию нитрозил-серной кислоты, так и ее разложению водою в большой степени способствует тесное и непрерывно возобновляемое перемешивание газов, паров и туманообразной кислоты. Выполнению этого процесса способствует также длинный путь, проходимый газовой смесью, большой объем свинцовых камер и продолжительность реакции.

Нитрозил-серная кислота известна в свободном состоянии и может быть получена при пропускании SO_2 через охлаждаемую дымящуюся азотную кислоту:



Нитрозил-серная кислота в форме „камерных кристаллов“ может образоваться при недостатке воды в камерах. При достаточном количестве воды нитрозил-серная кислота разлагается, образуя серную кислоту и N_2O_3 .

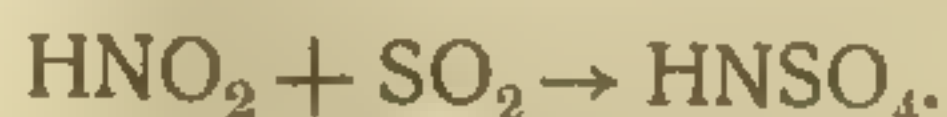
Нитроза, орошающая башню Гловера, представляет собою раствор нитрозил-серной кислоты в серной кислоте. Так как нитрозил-серная кислота разлагается водою, то при прибавлении воды к нитрозе последняя разлагается с выделением окислов азота.

Чем крепче серная кислота, тем полнее идет поглощение окислов азота в башнях Гей-Люссака. С другой стороны, чем крепче нитроза (в смысле содержания в ней H_2SO_4), тем хуже осуществляется ее денитрация в башнях Гловера. Для образования нитрозы берут кислоту в 60°Bé (это соответствует 78% H_2SO_4). Кислота такой крепости более или менее хорошо денитрируется. Однако денитрация не идет до конца, и в гловерной кислоте содержится до $0,25\%$ HNO_3 . Так как в башне Гловера образуется серная кислота, которая выводится из цикла, всегда вместе с ней выводится некоторое количество окислов азота, которые теряются безвозвратно. Кроме того часть окислов азота растворяется в серной кислоте, образующейся в камерах. В первой камере кислота более азотистая, чем во второй;

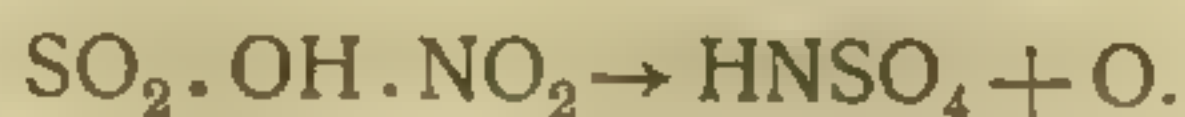
во второй азотистее, чем в третьей, и т. д. Это объясняется денитрирующим действием SO_2 , количество которого уменьшается при прохождении газа от первой камеры в следующие.

Из других теорий заслуживает внимания теория Рашига (Raschig), которая была выведена им на основании многочисленных опытов над взаимодействием сернистого ангидрида $+\text{H}_2\text{O}$ и азотной кислоты.

Рашиг предполагает, что в качестве промежуточного продукта образуется нитрозо-сульфокислота — HNSO_4 , которая получается взаимодействием эквивалентных количеств HNO_2 и SO_2 :



Эта кислота получается также восстановлением нитрозил-серной кислоты:



Основываясь на последней реакции, Рашиг приходит к выводу, что нитрозил-серная кислота не может образоваться ни в камерах ни в башне Гловера, где имеет место высокая температура.

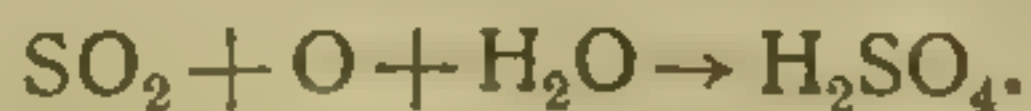
По Рашигу, нитрозо-сульфокислота — HNSO_4 быстро окисляется в нитрозисульфокислоту — $\text{NO}(\text{OH}) - \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ или так называемую синюю кислоту, представляющую собой нестойкую кислоту, растворимую в концентрированной серной кислоте.

По Рашигу, синяя кислота образуется в серной кислоте в $55-61^\circ \text{Bé}$ из SO_2 и окислов азота. В кислоте крепостью выше 61°Bé образование синей кислоты замедляется, а в кислоте в 65°Bé (90%-ной) и выше образование синей кислоты невозможно; также невозможно образование последней и в кислоте крепостью ниже 50°Bé .

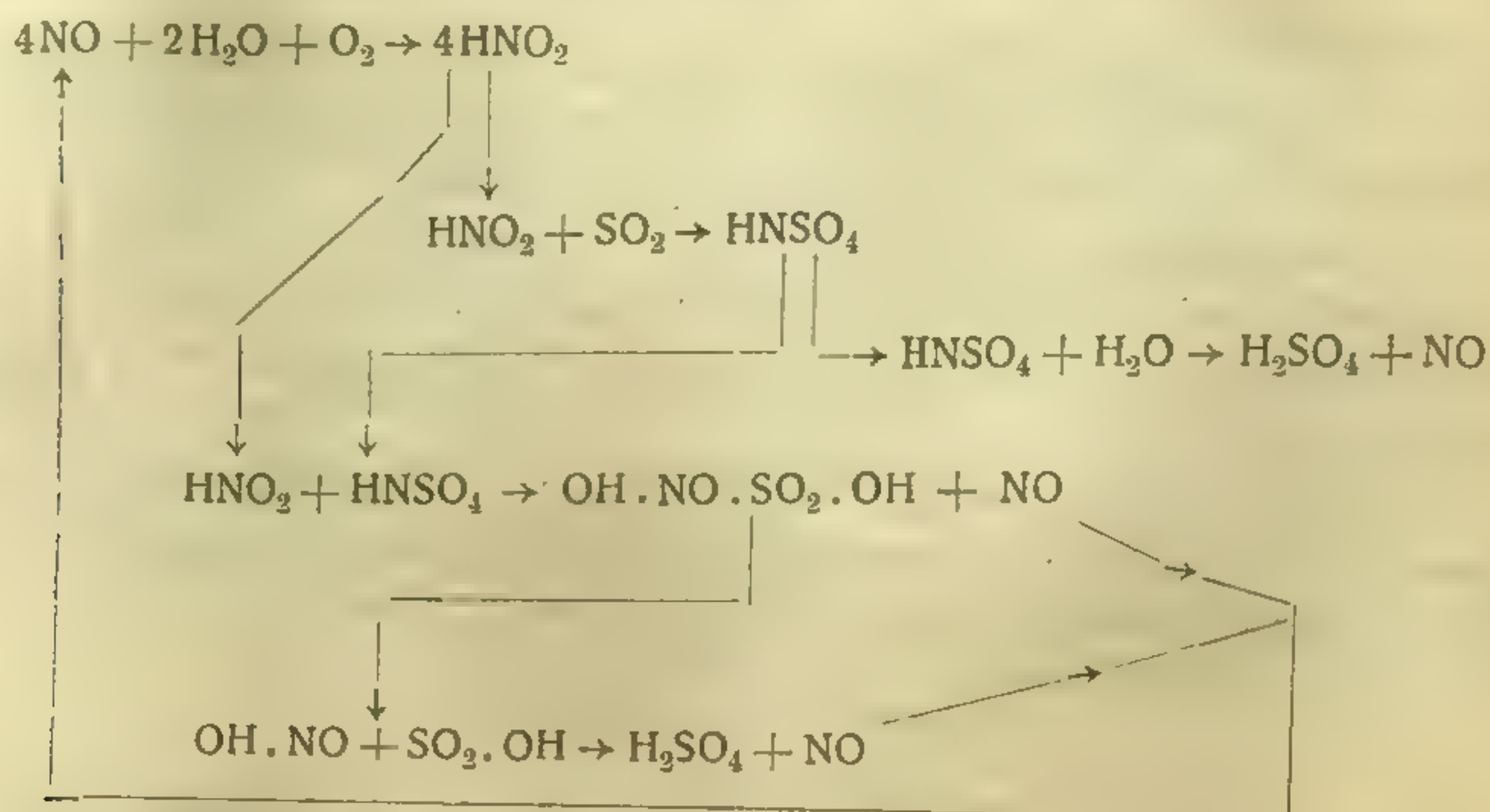
На основании этих явлений Рашиг делает вывод, что камерный процесс должен протекать лучше всего при получении кислоты, содержащей от 70 до 80% H_2SO_4 (что соответствует $55-61^\circ \text{Bé}$).

Цикл реакций, протекающих в камерах, по Рашигу, приведен на следующей странице.

Суммируя все эти реакции, мы имеем:

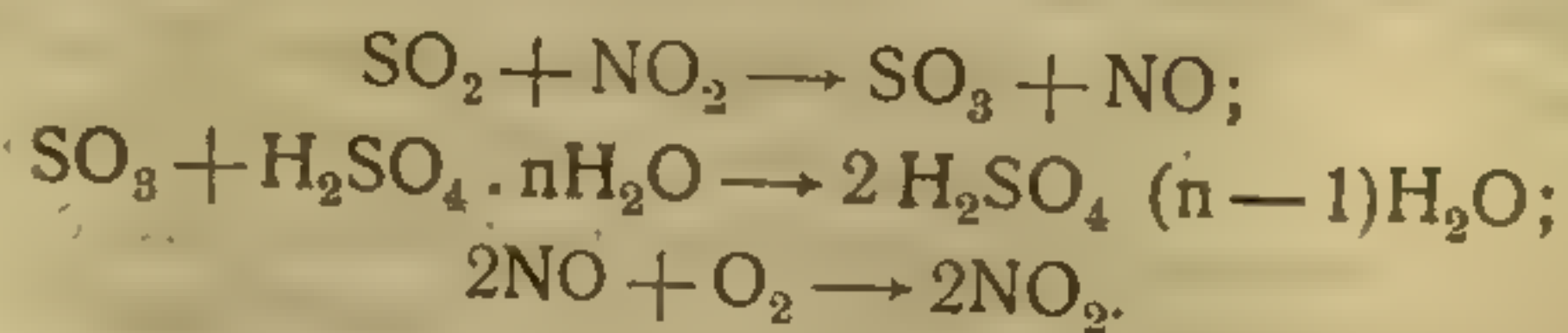


Согласно теории Рашига в процессе образования серной кислоты получают два промежуточных продукта: синяя кислота HNSO_4 и $\text{OH} \cdot \text{NO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ — нитрозисульфокислота.

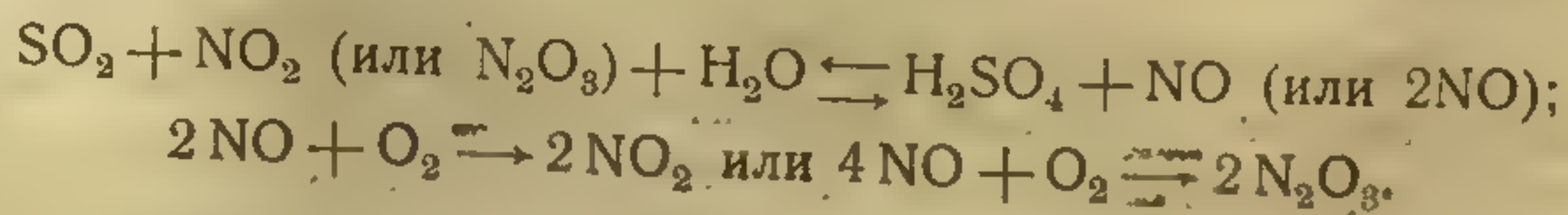


На основании этой теории В. Залесский делает вывод, что в камерах возможно получить серную кислоту в 61° Вё, и кроме того введение в камеры воды, а не слабой серной кислоты ведет за собою потерю азотной кислоты вследствие восстановления окислов азота до N_2O , что подтверждается и заводскими опытами.

В. Залесский на основании законов кинетики и обширных обследований камерной системы пришел к выводу, что в камерах образуется SO_3 и что процесс в главной своей массе идет через образования SO_3 . По Залесскому, в камерах протекают следующие реакции:



Грэр (Graire) считает, что основные реакции, происходящие в камерах, следующие:



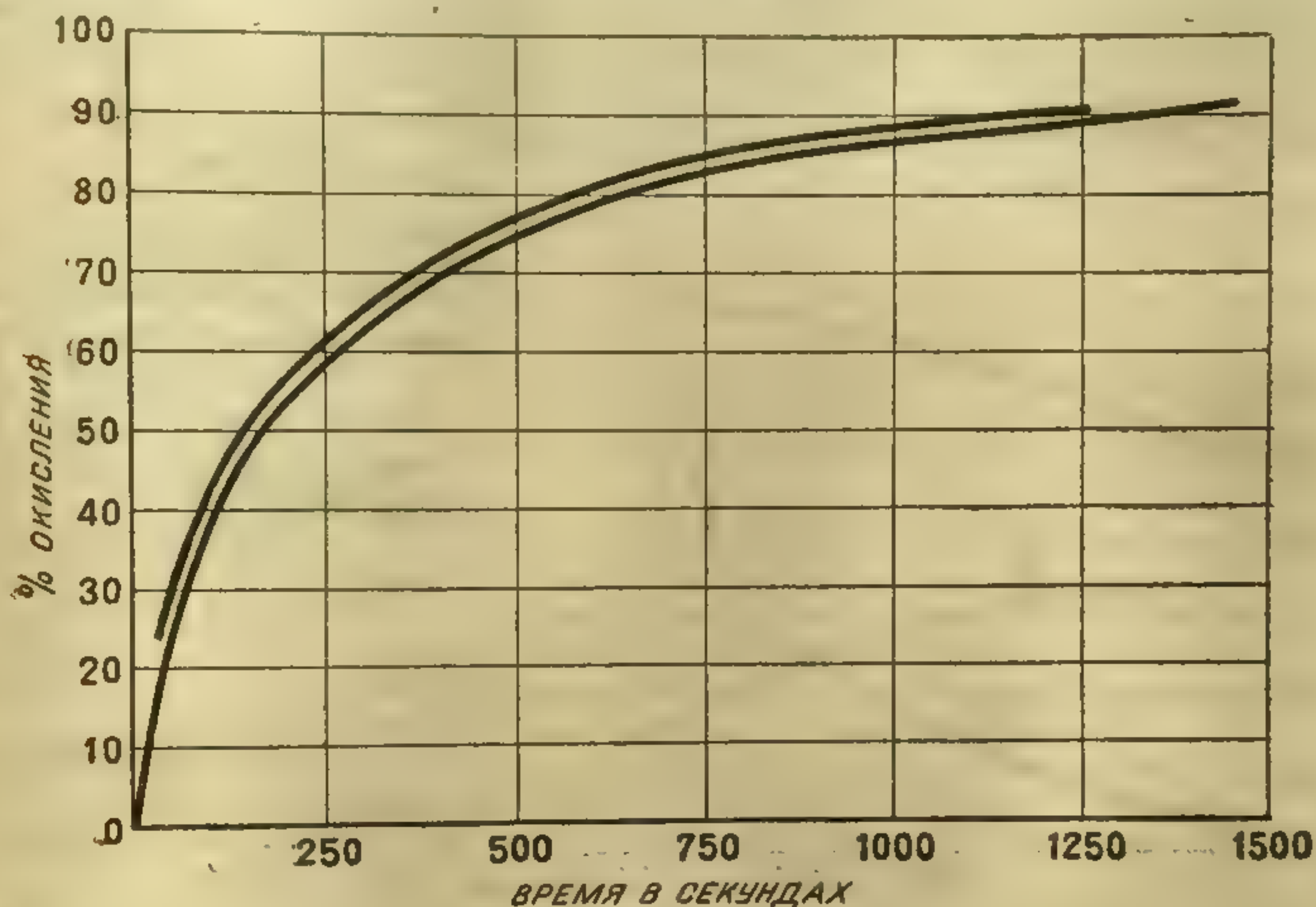
Грэр допускает образование промежуточных соединений при течении указанных реакций.

На основании исследований Бодешитена Грэр определил скорости окисления окиси азота в различных частях камерной системы. В начале первой камеры содержится около 0,7% NO , около 10% кислорода. Температура реакции около 90°. При таких условиях зависимость между скоростью окисления и процентом окисления NO может быть выражена кривой, изображенной на фиг. 81. 90% окиси азота окисляются примерно в продолжение 1450 сек. Для конца последней

камеры (7% кислорода и $t^\circ = 55^\circ$) мы имеем почти ту же картину, т. е. скорость окисления NO почти одинакова по длине камерной системы.

Биттерли и Россиньоль, основываясь на теоретических исследованиях, пришли к выводу, что на образование серной кислоты благоприятное влияние оказывает избыток SO_2 .

Ими также было установлено, что при концентрации газа (SO_2) ниже 8% наблюдается пропорциональность между скоростью образования серной кислоты и концентрацией SO_2 .



Фиг. 81.

Температура также оказывает определенное влияние на ход камерного процесса. Биттерли, исследовавший это влияние температуры в пределах $80-120^\circ$, применял газы, аналогичные по составу с камерными газами. Результаты исследований изображены на диаграмме (фиг. 82).

Кривая I характеризует время, нужное для появления жидкой фазы; кривая II — вес образовавшейся серной кислоты и кривая III — крепость серной кислоты.

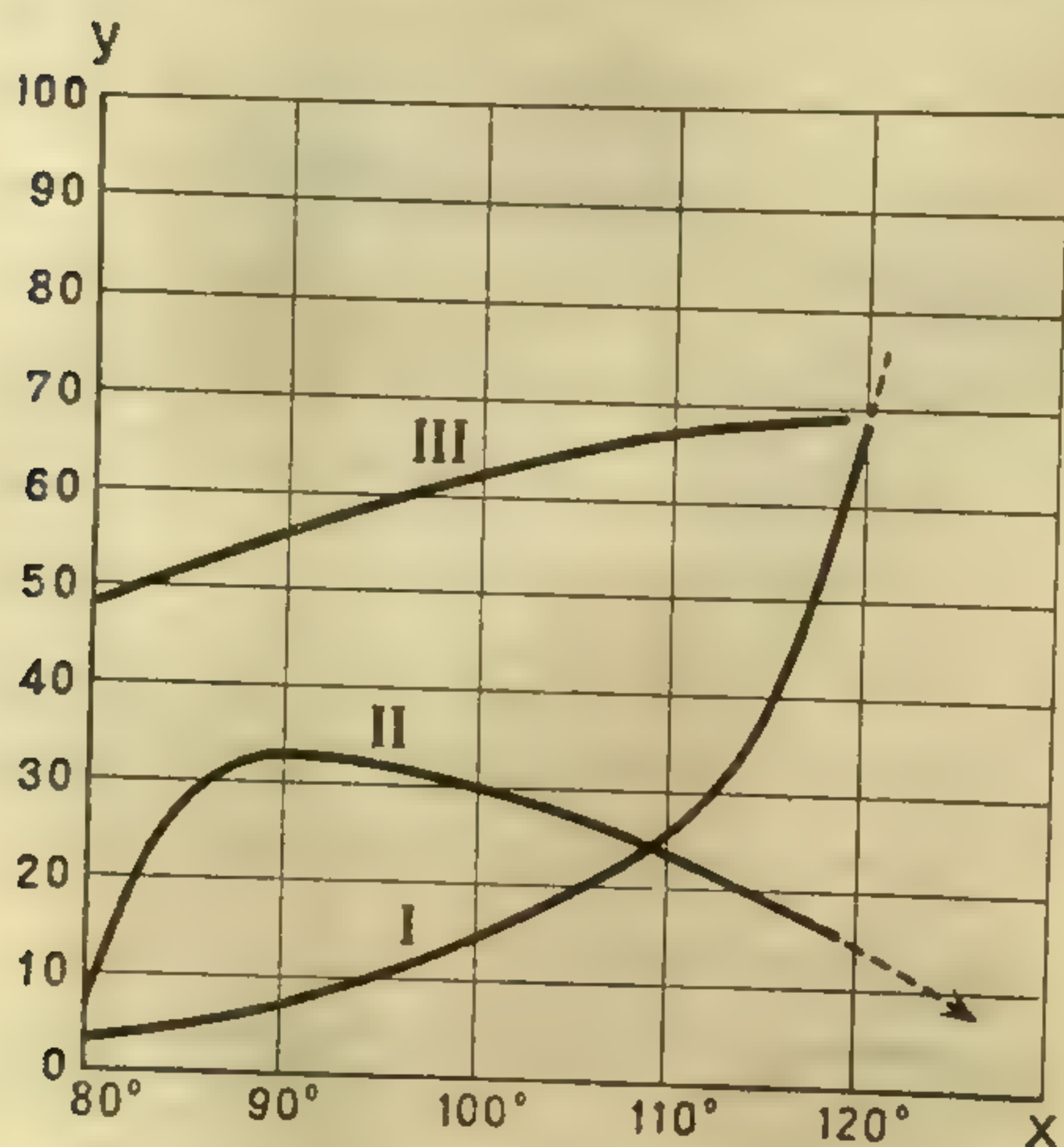
На оси абсцисс отложены температуры (для всех кривых). На оси ординат для кривой I отложено время в минутах, для кривой II — вес образовавшейся серной кислоты в г. (в течение 5 минут) и для кривой III — концентрация серной кислоты в процентах H_2SO_4 .

Состав газов в этих опытах был следующий: SO_2 — 5,84%; NO_2 — 6,09%; O_2 — 11,22%; N_2 — 42,18% и H_2O — 34,67%.

Рассматривая кривую I, мы видим, что повышение температуры реакции задерживает появление жидкой фазы. При t° выше 120° , кривая идет почти параллельно оси ординат. При t° выше 133° образование жидкой фазы невозможно.

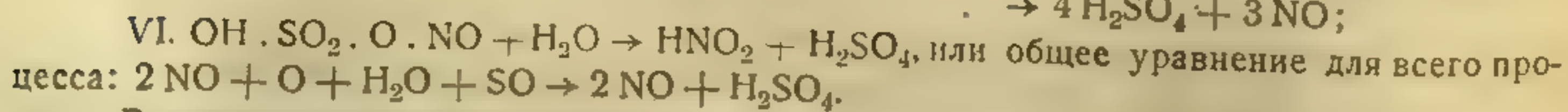
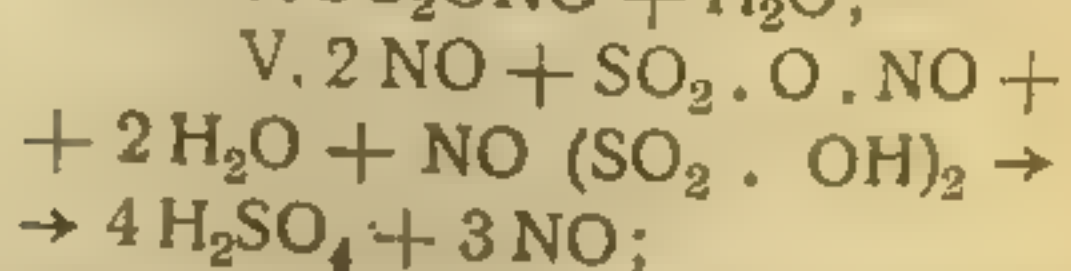
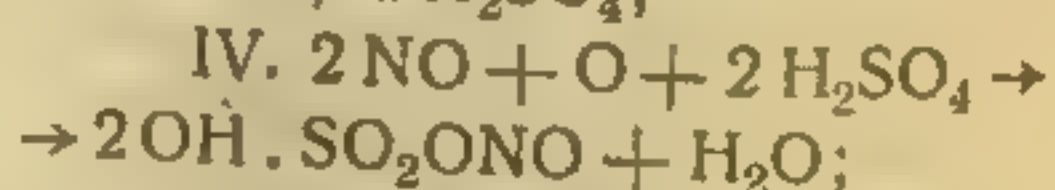
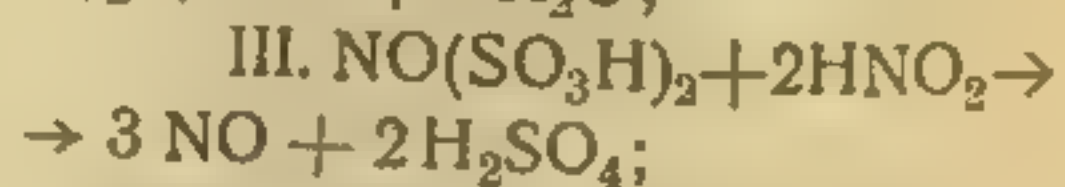
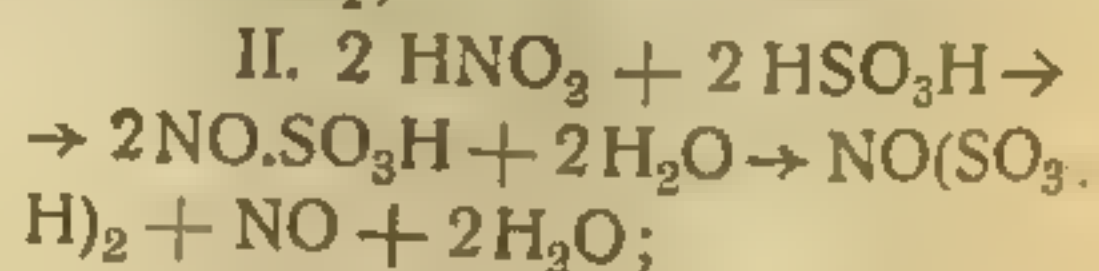
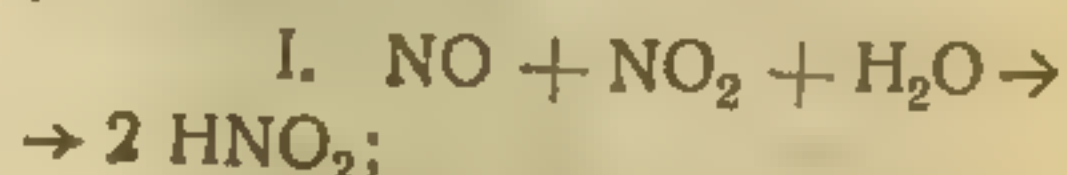
Кривая II показывает, что количество образовавшейся серной кислоты (в течение 5 минут) достигает максимума при t° около 90° .

Кривая III показывает, что концентрация серной кислоты увеличивается с увеличением температуры.



Фиг. 82.

В свое время (1904 — 1906 гг.) обратила на себя внимание теория Траутца (Trautz). По Траутцу реакция образования серной кислоты протекает согласно следующим реакциям:



В реакции второй фигурирует нитрозо-сульфоновая кислота ($\text{SO}_3 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}$) — вещество, до настоящего времени не полученное.

В настоящее время теория Траутца отвергнута.

Камерный процесс образования серной кислоты сильно экзотермичен: при питании камер паром на 1 кг серной кислоты выделяется около 800 — 900 cal, при введении пульверизованной воды — 600 — 700 cal. Вследствие такого интенсивного выделения тепла температура в первой камере может достигнуть 100 — 110° (в особенности летом). Это вредно отражается на производительности камер, ибо, чем выше температура, тем больший объем занимают газы, и тем самым абсолютное количество газов, проходящее через камеры, будет меньше.

С целью увеличения производительности камер, кроме введения в цикл больших количеств окислов азота, интенсивно охлаждают газы, выходящие из башни Гловера, с помощью особых холодильников и строят узкие и высокие камеры, т. е. им дают форму с большой поверхностью охлаждения (см. ниже).

Контроль производства серной кислоты.

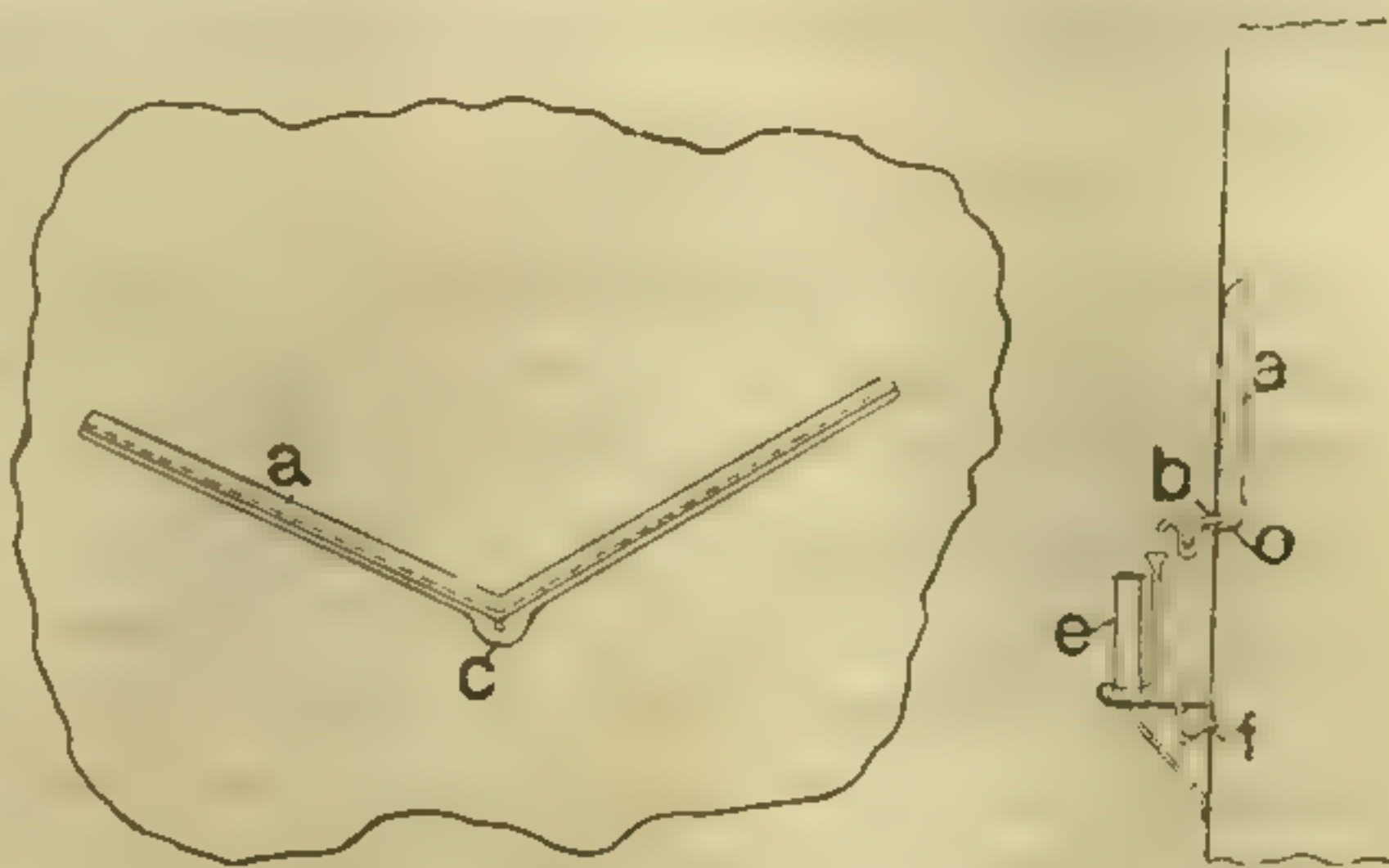
При контроле камерного процесса определяют: а) крепость серной кислоты в камерах; б) крепость Gloverной кислоты и содержание в ней окислов азота; с) количество окислов азота в нитрозе; d) содержание кислорода в отработанных газах; е) t° газов, исходящих из башни Гловера; f) t° газов в каждой камере; g) t° кислоты, вытекающей из башни Гловера, и h) наблюдают за цветом газов в камерах.

Для наблюдения за крепостью камерной кислоты, образующейся в камерах, к внутренней стенке свинцовой камеры припаивают два сходящихся в одной точке свинцовых жолоба *a* (фиг. 83), находящихся под некоторым углом к горизонту. В том месте, где эти желоба сходятся, устроен свинцовый карман *c* с отверстием в стенке камеры; к отверстию с внешней стороны камеры припаивается загнутая трубочка *b*, которая служит для стока кислоты из кармана *c*, в который кислота попадает из желобка *a*. Загнутая сифонообразная трубочка *b* не позволяет газу из камер выходить в атмосферу.

Кислота из кармана через упомянутую трубочку *b* постоянно капает в стеклянный цилиндр *e*, в который опущен ареометр, показывающий во всякое время крепость кислоты, образующейся на стенках камер. Из стеклянного цилиндра серная кислота переливается через край в маленький свинцовый противень, откуда по трубке *f* снова попадает в камеру.

Обычно в камерах держат крепость кислоты не выше 53°Be (т. е. $67\% \text{H}_2\text{SO}_4$), так как при высшей крепости наблюдается поглощение его окислов азота, что естественно сопряжено с повышенным расходом азотной кислоты.

Для регулирования крепости камерной кислоты впускают в камеры то или иное количество пара (или же пульверизированной воды). В первую камеру приходится впускать сравнительно небольшое количество пара, так как образование серной кислоты в первой камере происходит за счет того пара, который находится в газах, выходящих из башни Гловера; этот пар получился вследствие упаривания кислоты в башне Гловера горячими газами.



Фиг. 83.

В первой камере обычно получают серную кислоту в 52°Вé , во второй — на $2-3^\circ \text{Вé}$ слабее, а в последней — около 46°Вé . Для определения крепости серной кислоты, собравшейся на дне камер, или так называемой донной кислоты, которая обычно крепче капельной, стекающей со стенок, на $2-3^\circ \text{Вé}$, в боковых стенках камеры устраивают особые люки, через которые и берется проба. В случае трехкамерной системы — в 1-й камере крепость донной кислоты $53-54^\circ \text{Вé}$, во 2-й $51-52^\circ \text{Вé}$ и в 3-й — $45-47^\circ \text{Вé}$.

Кислота в первой камере почти не содержит окислов азота; это объясняется денитрирующим действием сернистого газа, который в 1-й камере находится в большом количестве, и крепостью кислоты. При уменьшении SO_2 в газах и уменьшении крепости серной кислоты процент окислов азота увеличивается. В кислоте из последней камеры содержится окислов азота больше, чем в кислоте, взятой из других камер.

Уровень дна камер делают с таким расчетом, чтобы серная кислота поступала самотеком из первой камеры во вторую, из IV (при четырехкамерной системе) — в третью, из III — во вторую, из которой кислота берется на продажу или же на производства. При перемещении серной кислоты из IV камеры в III кислота теряет часть окислов азота, ибо в III камере находятся газы, содержащие больший процент SO_2 , и следовательно явление „денитрации“ совершается полнее. Исходя из этих соображений выгоднее всего перекачивать кислоту последовательно из последней камеры через две камеры — в первую. Однако, принимая во внимание загрязнение кислоты в первой камере вследствие нечистоты газов, выгоднее кислоту брать из второй камеры, что обычно и делается на практике.

При применении электрических пыльных камер Коттрелля выгоднее всего кислоту брать из первой камеры. Она будет содержать меньше всего окислов азота и достаточно чиста.

Крепость нитрозы и Gloverной кислоты определяют ареометром.

В нитрозе и в Gloverной кислоте обычно определяют содержание окислов азота. Определение ведут методом титрования полунормальным раствором хамелеона. Обычно нитроза содержит около $1,5-2,5\%$, считая на HNO_3 ; Gloverная кислота должна содержать не более $0,25\%$ HNO_3 .

Чем полнее денитрация нитрозы в башне Гловера, тем меньше будет расходоваться азотной кислоты. Нормальный расход азотной кислоты (в 100% -ной HNO_3) на 100 кг моногидрата составляет около $0,8-1,3 \text{ кг}$.

Исследование нитрозы производят следующим методом. В стакан из бюретки вливают определенный объем полунормального раствора хамелеона (обычно 50 куб. см), разбавляют его пятикратным количеством теплой ($40-50^\circ$) воды и из бюретки при-

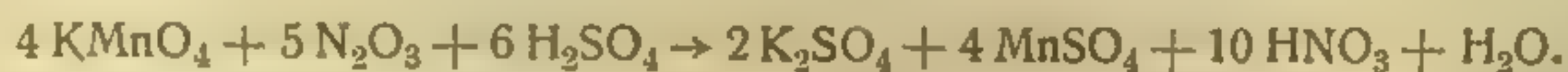
ливают к нему испытуемую нитрозу до обесцвечивания раствора хамелеона. Если через z обозначить количество взятого $1/2$ -нормального раствора хамелеона, через y — количество израсходованной нитрозы, то содержание N_2O_3 в литре нитрозы может быть определено по формуле: N_2O_3 (в граммах на литр) $= \frac{9,51}{y}$; при пересчете на HNO_3 вместо 9,51 берут 15,76. С целью устранить трату времени на вычисление содержания N_2O_3 или HNO_3 в нитрозе, согласно формуле составляют таблицу для различных величин y при постоянном z (50 куб. см).

На некоторых заводах содержание HNO_3 в нитрозе выражают не в граммах на литр, а в процентах, относя их к нитрозе в 60° Вё.

Если израсходовано на 50 куб. см хамелеона 19 куб. см нитрозы, то содержание в ней HNO_3 , определенное по вышеприведенной формуле, будет 41,5 г в литре. Перевод в весовые проценты HNO_3 совершается просто. Если нитроза имеет крепость 60° Вё (обычно вычисление ведут именно на эту крепость), то 1 л ее будет весить 1725 г. В 1725 г нитрозы содержится 41,5 г HNO_3 , а в 100 г будет содержаться 2,43 г HNO_3 , или содержание HNO_3 в процентах составит 2,43.

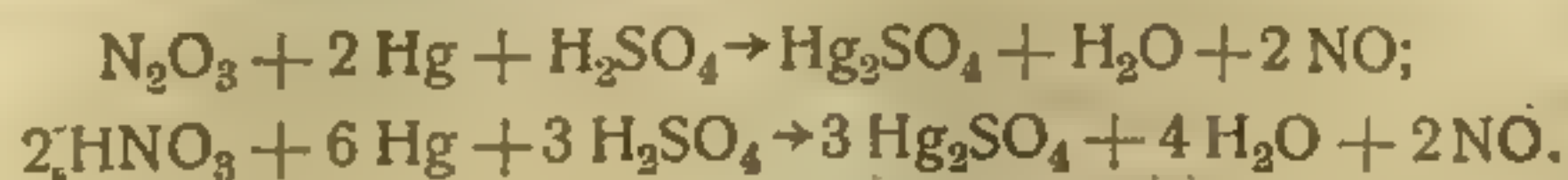
При анализе Gloverной кислоты берут раствор хамелеона в количестве не более 10 куб. см.

Анализ нитрозы и Gloverной кислоты хамелеоном дает возможность определить лишь N_2O_3 :



Обычно считают, что нитроза содержит лишь N_2O_3 (в форме нитрозил-серной кислоты $SO_2 \cdot OH \cdot NO_2$) и HNO_3 . При титровании нитрозы хамелеоном азотная кислота определена быть не может. С целью определения общего содержания окислов азота пользуются нитрометром, в котором окислы азота при взбалтывании с ртутью целиком восстанавливаются в окись азота (NO), объем которой измеряется в газволюметре (см. ниже — анализ селитры).

Способ определения окислов азота в нитрозе (а также и в серной кислоте) посредством нитрометра или газволюметра основан на восстановлении в NO окислов азота при взбалтывании нитрозы с ртутью:



Полученная окись азота собирается над ртутью в градуированной, разделенной на 0,1 куб. см, трубке, в которой объем газа приводится к нормальному давлению и к 0° . Полученный объем NO перечисляют в граммы на литр или же в проценты N_2O_3 .

Содержание кислорода в отработанных газах (в газах, исходящих из последней башни Гей-Люссака) определяют с помощью бюретки Бунте (Bunte) или аппаратом Орса, в которых с помощью пирогалловой кислоты или же с помощью желтого фосфора поглощают кислород; объем последнего определяют по разности (первоначально взятый объем газа минус оставшийся объем после поглощения кислорода).

При правильном ведении камерного процесса с целью получения наивысших выходов в отработанных камерных газах должно содержаться от 6 до 8 объемных процентов кислорода.

Для определения температуры реакции внутри камер в боковые стенки последних вставляют коленчатые термометры. В случае трехкамерной системы в I камере температура обычно бывает от 75 до 95° , во II — от 50 до 70° и в III — от 30 до 40° . Температура

в камерах зависит от интенсивности процесса и от охлаждения камер внешней атмосферой. Последнее зависит не только от t° окружающего воздуха, но и от формы камер. В узких и высоких камерах температура ниже, ибо охлаждение стенок протекает интенсивнее.

Температура газов, исходящих из башни Гловера, варьирует от 80 до 120° . Температуру кислоты, выходящей из башни Гловера, держат около $100 - 120^\circ$.

Цвет камерных газов наблюдают при помощи стеклянных колоколов. В первой камере цвет газа от присутствия большого количества паров воды и образовавшейся серной кислоты, несмотря на присутствие окислов азота, беловатый и непрозрачный. По мере приближения газа к башням Гей-Люссака окраска его постепенно желтеет, и газ делается прозрачным. В последней камере цвет газа интенсивно желтый с красноватым оттенком; газ вполне прозрачный. Выходящий из последней камеры газ не должен содержать SO_2 .

Все данные, характеризующие работу камер, ежедневно записываются в контрольный журнал. По истечении месяца на основании этих данных выводятся средние величины, характеризующие работу камерной системы (см. стр. 157).

Приведенные данные характеризуют работу трехкамерной интенсивно работающей системы объемом в 2300 куб. м. Система оборудована одной башней Гловера объемом в 69 куб. м. (3% от объема камер) и двумя башнями Гей-Люссака объемом в 172 куб. м (т. е. $7\frac{1}{2}\%$ от объема камер). В этой системе из 1 куб. м камерного пространства получается в сутки около $5,5$ кг серной кислоты в моногидрате (или, при пересчете на кислоту в 50°Bé , — около 9 кг).

При исчислении производительности камерной системы (продуктивности 1 куб. м объема камер) берут суммарный объем всех камер, вычисленный на основании внешних размеров, и объем башни Гловера. При определении объема последней не принимают во внимание насадку (свод и цилиндрики), а объем вычисляют по внешним размерам башни.

В смысле выхода наиболее интенсивно работает башня Гловера, в которой получается в $10 - 15$ раз больше кислоты из 1 куб. м объема, чем в камерах. При средней производительности интенсивно работающей трехкамерной системы в $5,6$ кг серной кислоты в моногидрате, из 1 куб. м объема камер в сутки, производительность 1 куб. м башни Гловера составляет около $50 - 60$ кг серной кислоты в моногидрате, 1 куб. м объема первой камеры дает около $5 - 5,5$ кг, второй — около $3 - 4$ кг и последней, третьей, камеры — около $1,5 - 2$ кг.

С целью правильного функционирования камерной системы необходимо снабжать ее достаточным количеством окислов азота. При недостатке окислов азота наблюдается как потеря SO_2 , так и NO ,

ТЕХНИЧЕСКАЯ ВЕДОМОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
КАМЕРНЫМ СПОСОБОМ (ЗА ОДИН МЕСЯЦ).

		Тонн
Сожжено колчедана	—	301,5
Влаги в колчедане	3,6%	10,8
Или сухого колчедана (по разности)	—	290,7
Содержится S в колчедане	48,2%	140,1
Получено колчеданных огарков	—	180,10
Осталось S в огарках	1,2%	2,16
Действительно сгорело серы	—	137,94
Израсходовано азотной кислоты в моногидрате	—	3,9
Получено.		
Серной кислоты в 52° Bé	—	344,4
Гловерной кислоты 60° Bé	—	208,0
Всего в переводе на моногидрат	—	388,1
Выхода.		
Из 1 тонны S, находящейся в колчедане, получено моногидрата	—	2,77
Должно получиться теоретически	—	3,06
Процент использования серы	90,6	—
Аналитические данные.		
Кислорода в исходящих газах	7,2%	—
Температура газа из башни Гловера	112°	—
„ кислоты „	121°	—
Крепость гловерной кислоты по Bé	59,8°	—
Содержание HNO_3 в гловерной кислоте	0,21%	—
„ „ „ нитрозе из 1-й башни Гей-Люссака	3,68%	—
Содержание HNO_3 в нитрозе из 2-й башни Гей-Люссака	0,74%	—
Общее содержания HNO_3 в нитрозе	2,35%	—
Температура в первой камере	98°	—
Крепость кислоты в 1-й камере по Bé	52,8°	—
Температура во второй камере	75°	—
Крепость кислоты во 2-й камере по Bé	52,9°	—
Температура в 3-й камере	48°	—
Крепость кислоты в 3-й камере по Bé	42,8°	—

которая, будучи неокисленной, не поглощается в башнях Гей-Люссака. При достаточном количестве окислов азота процесс передвигается к передней части камерной системы; при этом производительность возрастает, но одновременно возрастает и изнашивание стенок и потолка камер. При недостаточном объеме башен Гей-Люссака и неправильном орошении наблюдается значительная потеря окислов азота.

Теоретически из 100 кг серы (как таковой или находящейся в серном колчедане) должно получиться 306 кг серной кислоты в моногидрате.

Практически удается получить 275—290 кг, т. е. выход от теории составляет от 90 до 95%.

В вышеприведенном техническом отчете общая потеря составляет $100 - 90,6 = 9,4\%$. Из этого количества потеря серы в огарке составляет 1,5%. Указанный выход серной кислоты неудовлетворительный. Правильно эксплуатируемые заводы получают выход, достигающий 95% от теории.

Вследствие разъедающего действия окислов азота на оболочку свинцовых камер последние сильно изнашиваются и в состоянии работать только около 20—25 лет при обыкновенном процессе и около 15 лет — при интенсивном ведении камерного процесса. Интенсивное охлаждение стенок камеры воздухом и в особенности применяемое в последние годы охлаждение их водою в значительной степени увеличивает долговечность камер.

Другие формы камерного процесса.

В обыкновенных вышеописанных нами камерах в 1 куб. м объема последних в течение суток можно получить от 4 до 6 кг серной кислоты в моногидрате. Введением некоторых приспособлений и добавочной аппаратуры можно повысить продуктивность камер до 14 кг и выше.

Процесс этот носит название интенсивного процесса и для своего осуществления требует введения холодильников для газа, исходящего из башни Гловера и из последней камеры, применения искусственной тяги (вентиляторов), введения в камеры вместо пара пульверизованной воды, введения в цикл большого количества окислов азота, что достигается применением больших башен Гловера (свыше 4% от объема камер) и Гей-Люссака (свыше 8% от объема камер).

С целью интенсифицировать процесс применяют высокие узкие камеры, следовательно камеры с большой поверхностью охлаждения, применяют цилиндрические или так называемые тангенциальные камеры, а в последние годы за границей применяют конические свин-

цовые камеры, внешняя поверхность которых орошается водой. В этих последних камерах удается получить около 15 кг серной кислоты (считая на моногидрат) из 1 куб. м камер в сутки.

Вместо камер применяют башни, насаженные кислотоупорным кирпичом, цилиндриками или кварцем, орошаемыми кислотой (системы Опля и Петерсена). Такие башни могут дать до 18 кг серной кислоты в моногидрате из 1 куб. м башен в сутки.

В Америке применяют камеры, насаженные кислотоупорным кирпичом, орошаемым серной кислотой. В таких камерах удается получить около 35 кг серной кислоты в моногидрате из 1 куб. м камер в сутки.

Как было указано выше (стр. 144), в обычных прямоугольных камерах в среднем получается около 4—6 кг серной кислоты (считая ее на моногидрат) из 1 куб. м объема камер в сутки, и при этом единица объема башни Гловера продуцирует серной кислоты в 10—15 раз больше, чем единица объема всех камер. Следует еще заметить, что по мере движения газа к концу системы продуктивность единицы объема камер постепенно уменьшается.

Продуктивность единицы объема камер уменьшается с понижением концентрации газа, в смысле содержания в нем SO_2 . Единица объема последней камеры продуцирует кислоты менее примерно в три-четыре раза, чем такая же единица объема первой камеры. При вычислении продуктивности камер берут среднюю величину, т. е. производительность всей системы относят к суммарному объему башни Гловера и всех камер. Башни Гей-Люссака, как не производящие кислоту, во внимание не принимаются.

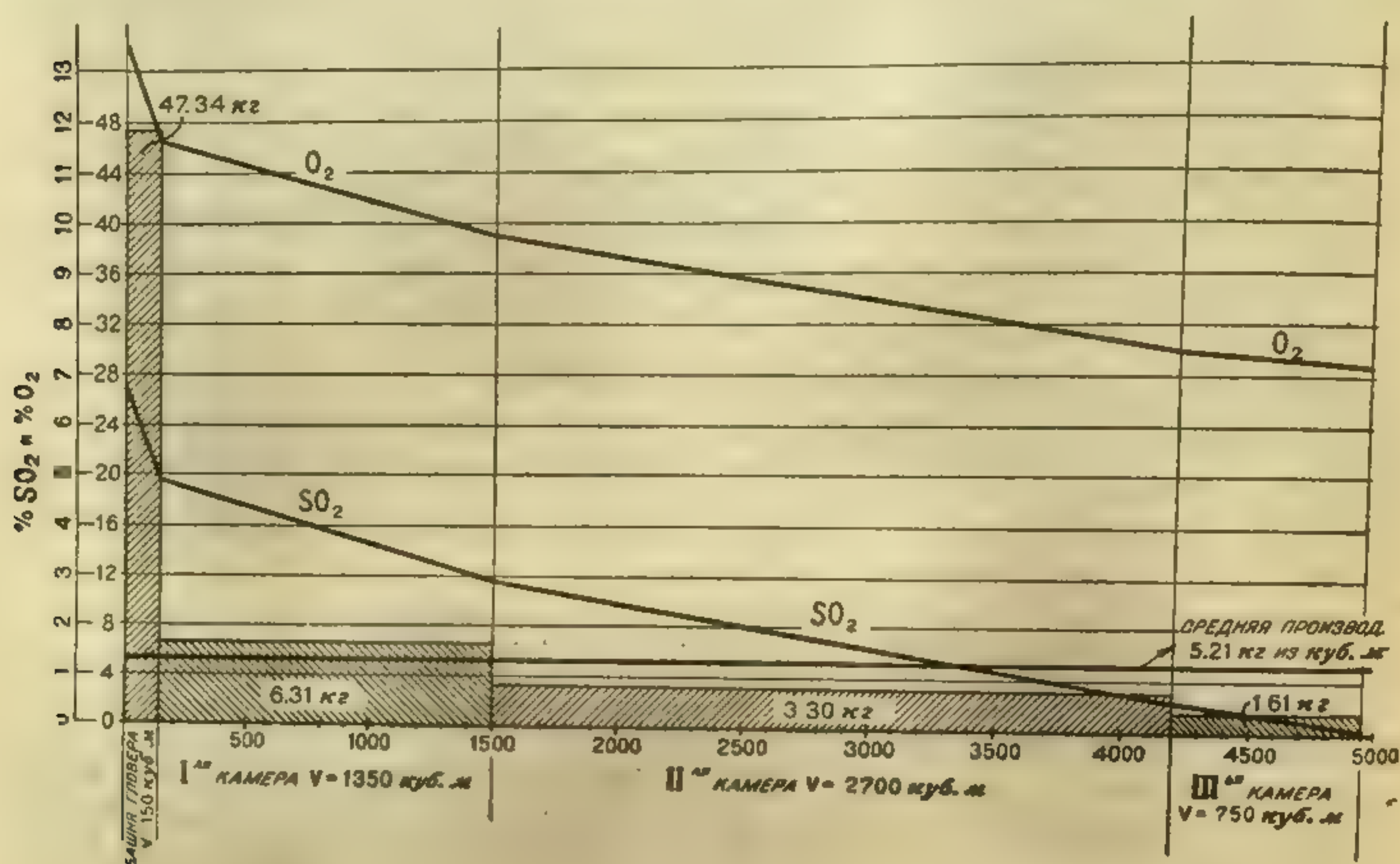
Ниже мы приводим опытные данные работы трехкамерной системы. Объем всех камер составляет 4800 куб. м и одной башни Гловера — 150 куб. м. Таким образом объем реакционного пространства составляет 4950 куб. м. На диаграмме (фиг. 84) дана характеристика работы всей камерной системы. На оси абсцисс отложены объемы башни Гловера и каждой камеры в отдельности (в куб. м), на оси ординат — количество серной кислоты (в моногидрате), полученной из 1 куб. м объема в кг в сутки. Таким образом произведение, в данном случае площадь, представляет собою суточную производительность каждой камеры и башни Гловера в отдельности.

Рассматривая эту диаграмму, мы видим, что средняя производительность 1 куб. м всей системы (горизонтальная линия) составляет 5,21 кг серной кислоты в моногидрате, в то время как производительности 1 куб. м объема башни Гловера и каждой камеры следующие:

Башня Гловера (из 1 куб. м: объема)	47,34 кг
I камера	6,31 »
II »	3,30 »
III »	1,61 »

Таким образом 1 куб. м объема башни Гловера дает кислоты почти в 8 раз больше, чем 1 куб. м объема первой камеры. Иначе говоря, башня Гловера является интенсивным производителем кислоты.

На той же диаграмме даны кривые содержания в газе SO_2 и кислорода в различных частях камерной системы.



Фиг. 84.

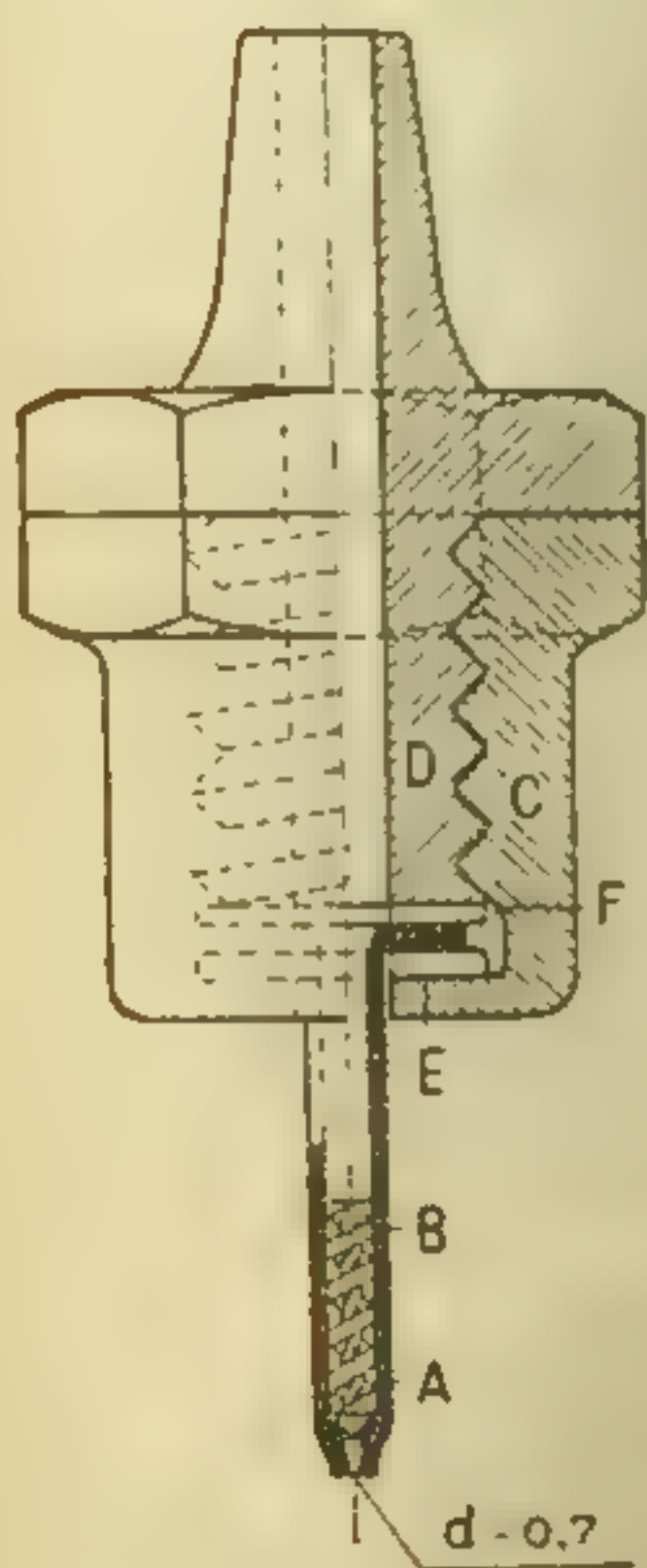
Характеристика работы рассматриваемой камерной системы представлена нами также в нижеследующей таблице, где даны концентрации SO_2 и O_2 , температуры газов, производительность камер и пр.

	Башня Гловера	I камера	II камера	III камера
Объем в куб. м	150	1 350	2 700	750
Процент от объема всего реакц. простр. . .	3	27,3	54,5	15,2
Производительность 1 куб. м в кг в сутки .	47,34	6,31	3,30	1,61
Процент SO_2 при входе	6,71	4,80	2,82	0,77
Процент O_2 " "	13,50	11,68	9,73	7,51
Производительность в процентах	27,6	33,1	34,6	4,7
Температура (при входе)	317°	106°	61°	45°
" (при выходе)	117°	64°	48°	38°

Интенсивно работающая система дает из 1 куб. м объема реакционного пространства от 6 до 30 кг серной кислоты (в моногидрате).

Мы здесь опишем те камерные, интенсивно работающие системы, которые применяются в настоящее время как в Западной Европе, так и в Америке. Прежде всего мы остановимся на тех методах работы, которые повышают интенсивность каждой камерной системы независимо от ее индивидуальных особенностей.

Мы уже упоминали выше, что в интенсивно работающих системах вместо пара в камеры вводят (пульверизируют) воду в форме мельчайшей пыли. Это осуществляется при помощи насосов и особых пульверизаторов, в которые воду нагнетают под давлением.



Фиг. 85.

Для пульверизации применяют хорошо профильтрованную воду, не содержащую механических примесей. В противном случае нарушается правильная работа пульверизаторов, которые засоряются и вместо водяной пыли дают капли, которые падают на дно камер, разбавляя кислоту, или же происходит закупорка отверстий пульверизаторов и совершенное прекращение подачи воды.



Фиг. 86.

Существует довольно много разнообразных систем пульверизаторов. Часто применяются пульверизаторы системы Кертинга (Körtting); такой пульверизатор (в разрезе) изображен на фиг. 85. Пульверизатор сделан из свинца. В нижней части находится стеклянная трубка А, оканчивающаяся отверстием малого диаметра (от 0,5 мм и более).

В трубку А вставлена спираль В. Вода вводится в пульверизатор под давлением около 3--4 атм., проходит через стеклянную трубочку, где благодаря присутствию спирали приобретает вращательное движение и в форме водяной пыли входит в камерное пространство.

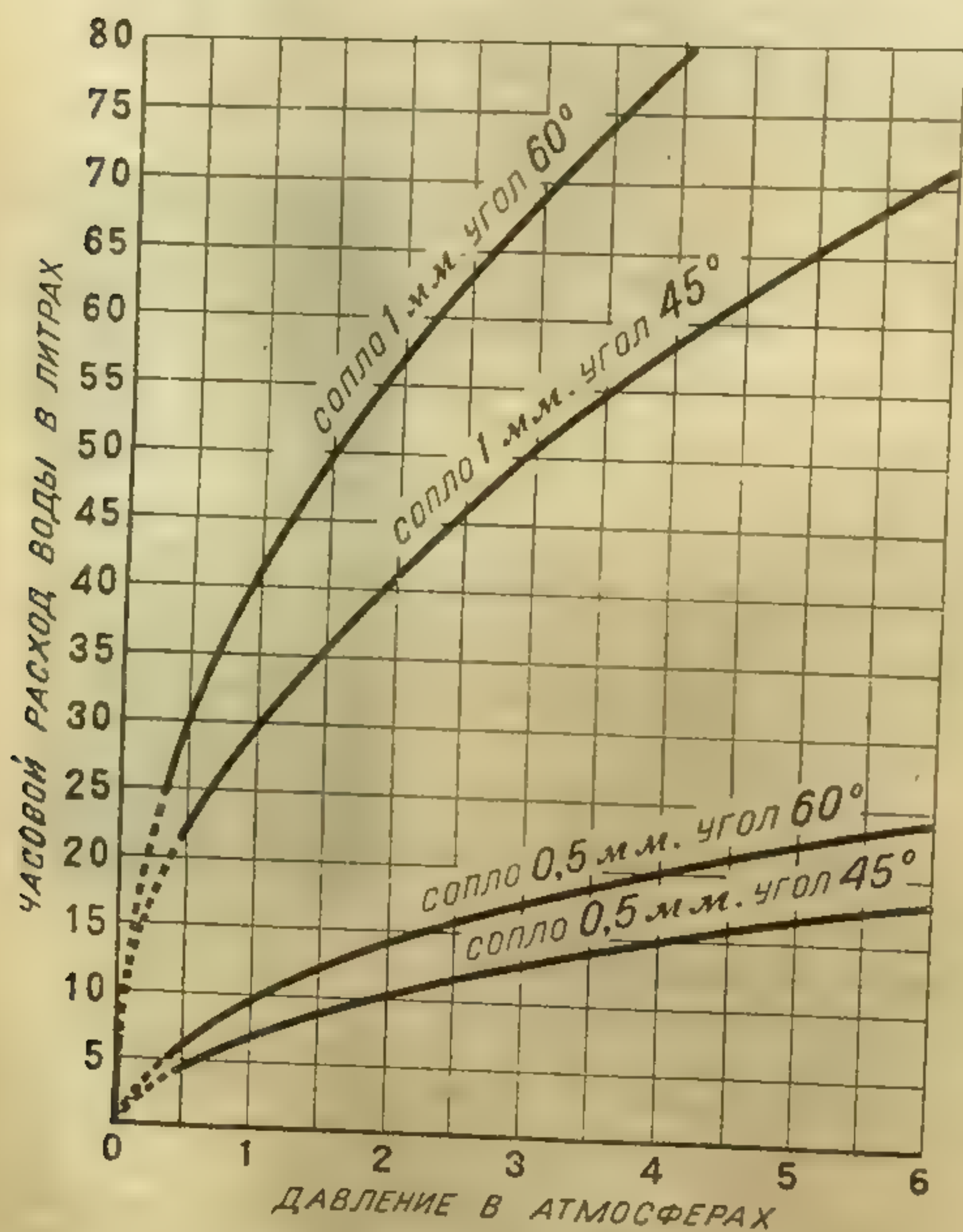
Наконечник пульверизатора вместо стекла нередко делают из платины или, с целью получения твердого материала, из сплава платины с иридием. На фиг. 86 дан внешний вид пульверизатора „Монарх“.

Один пульверизатор пульверизирует от 5 до 60 и более литров воды в час. Количество подаваемой воды зависит от давления воды, диаметра отверстий пульверизатора (от сопла), наконечник от угла спирали, вставляемой в сопло. На диаграмме (фиг. 87) даны кривые расхода воды для пульверизаторов Кертинга, для давления 6 атм., для

сопла (отверстия для воды) в 0,5 и 1 мм и для спиралей с углом в 45 и в 60°. Из этой диаграммы мы видим, что напр., пульверизатор с отверстием в 0,5 мм, со спиралью в 45°, при 5 атм. пульверизирует около 17 л воды в час.

Для фильтрации воды применяют песок и обязательно греческую губку. При достаточно чистой воде применяют только губчатые фильтры.

На фиг. 88 дана схема установки для пульверизации воды в камеры. Вода поступает в бак А; из этого расходного бака вода по



Фиг. 87.

В самое последнее время вместо воды в камеры пульверизируют слабую серную кислоту. Эта мера в значительной степени повышает интенсивность камер. Для распыления кислоты в обычных камерах вместо пульверизаторов применяют особые распылители, которые вставляют в потолок камер. Распыление (пульверизация) кислоты в этих распылителях основано на действии центробежной силы. Нагнетание в распылители (пульверизаторы) кислоты можно с успехом осуществить при помощи центробежных насосов, сделанных из кислотоупорного металла, или же применяя особые автоматически действующие монтажу.

При эксплуатации интенсивно работающих систем для передвижения газа применяют вентиляторы. Последние помещают или между

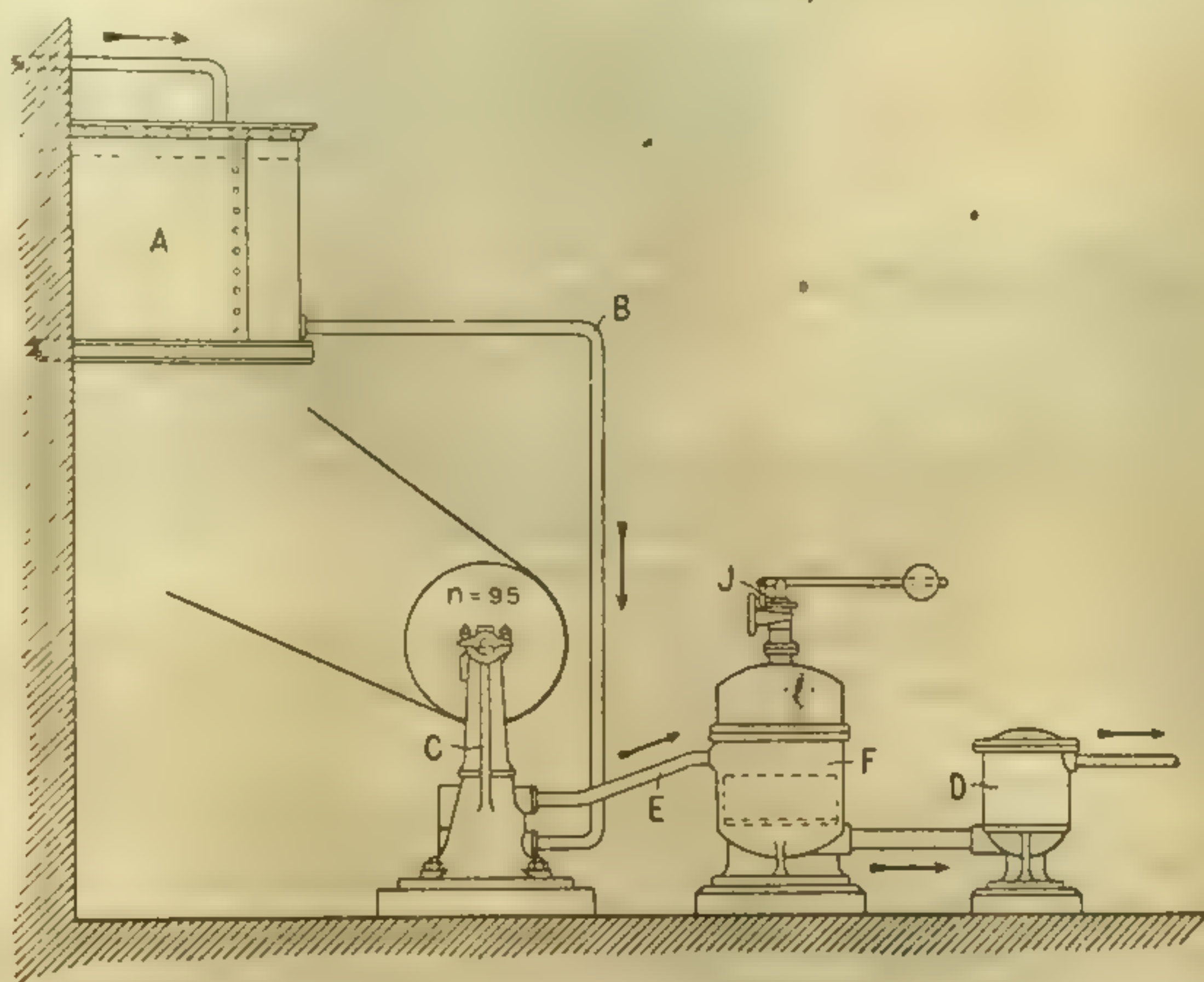
трубе В поступает в насос С, откуда нагнетается в фильтр F, наполненный хорошо промытым речным песком. Из фильтра F вода поступает в губчатый фильтр D, откуда идет в пульверизаторы.

Обычно кроме одного общего губчатого фильтра перед каждым пульверизатором ставят еще по одному маленькому губчатому фильтру.

Пульвер и заторы помещают в потолке камер. Количество пульверизаторов и их расположение зависят как от интенсивности системы, так и от производительности каждого пульверизатора.

пыльной камерой и башней Гловера, или после башни Гловера (т. е. перед первой камерой), между последней камерой и первой башней Гей-Люссака и наконец между двумя башнями Гей-Люссака.

При установке вентилятора между пыльной камерой и башней Гловера вентилятор делают из обыкновенного чугуна. Последний не страдает от газов, которые в вентилятор поступают горячими (t° — около $300-400^\circ$), почему конденсация серной кислоты в вентиляторе невозможна.



Фиг. 88.

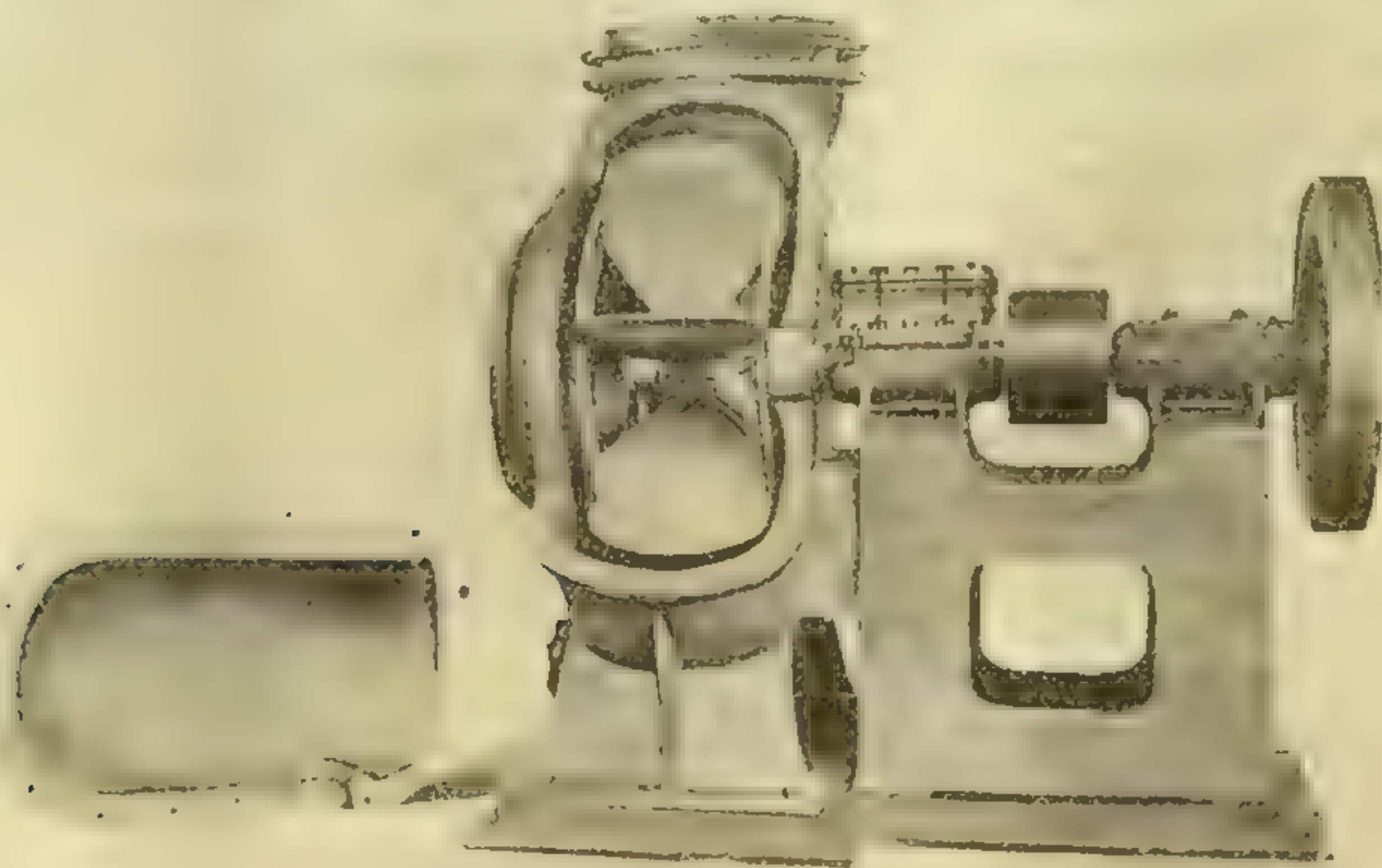
Чугунный вентилятор для печного газа с отъемной крышкой, позволяющей производить его периодическую чистку, изображен на фиг. 89.

Вентиляторы, устанавливаемые после башни Гловера или после последней камеры или же между башнями Гей-Люссака, конструируют из свинца или же из хартблея. Такой вентилятор со свинцовой оболочкой и с крыльями, отлитыми из хартблея, изображен на фиг. 90.

С целью повышения интенсивности камер выходящий из башни Гловера газ подвергают охлаждению. Газ из башни Гловера выходит с температурой $90-120^\circ$. Охлаждая газ, мы уменьшаем его объем. С другой стороны, нам необходимо отнять от газа тепло, так как в первой камере вследствие интенсивности реакции образования H_2SO_4 (там имеем относительно высокий процент SO_2 в газах) выделяется много тепла.

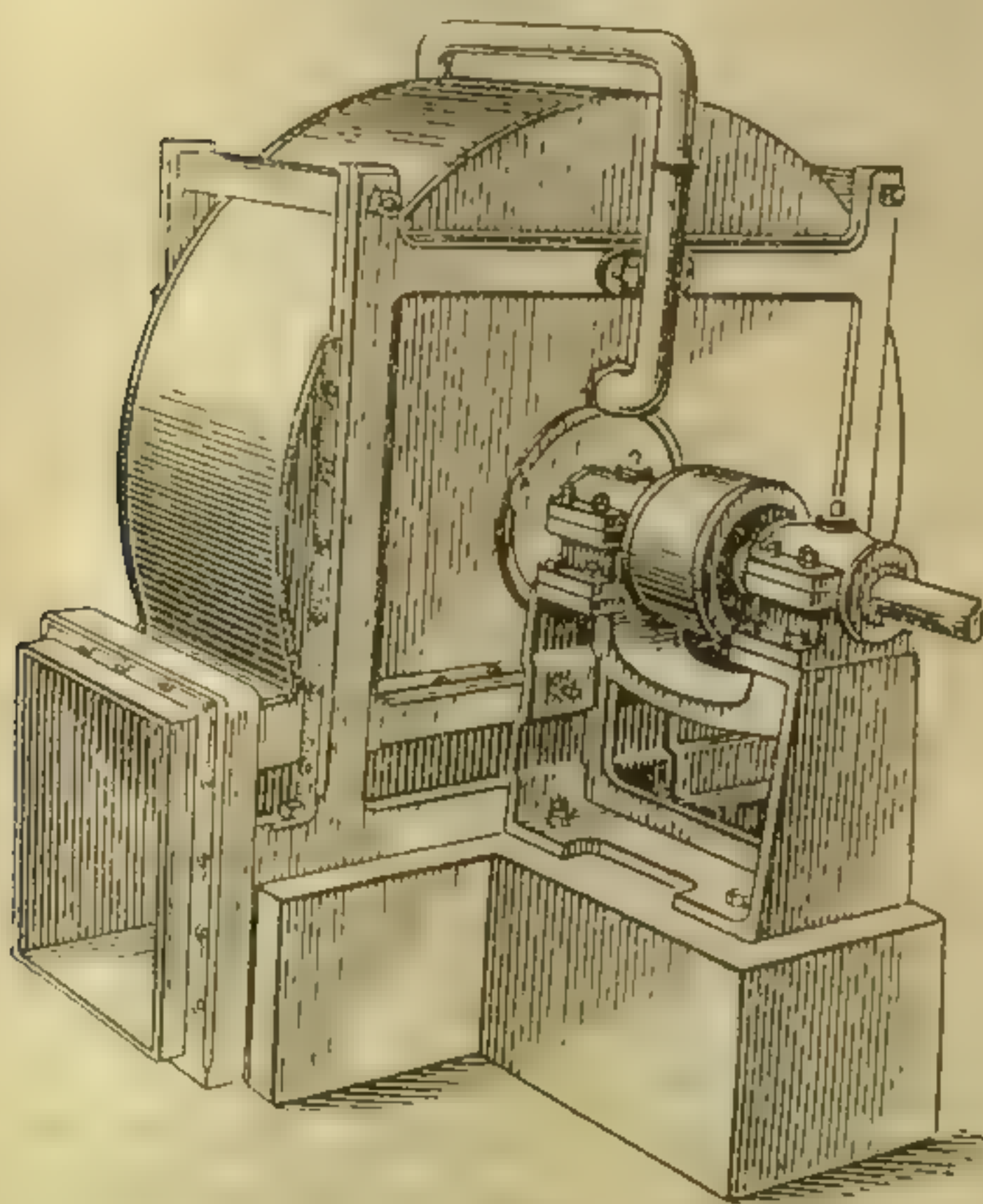
Также подвергают охлаждению и газы, выходящие из последней камеры и поступающие в башни Гей-Люссака. Эти газы имеют

температуру около 40° . С целью лучшего поглощения окислов азота, заключающихся в отработанных газах, их подвергают охлаждению в свинцовых холодильниках, по своему устройству почти ничем не



Фиг. 89.

отличающихся от холодильников, применяемых для охлаждения газа, выходящего из башни Гловера.



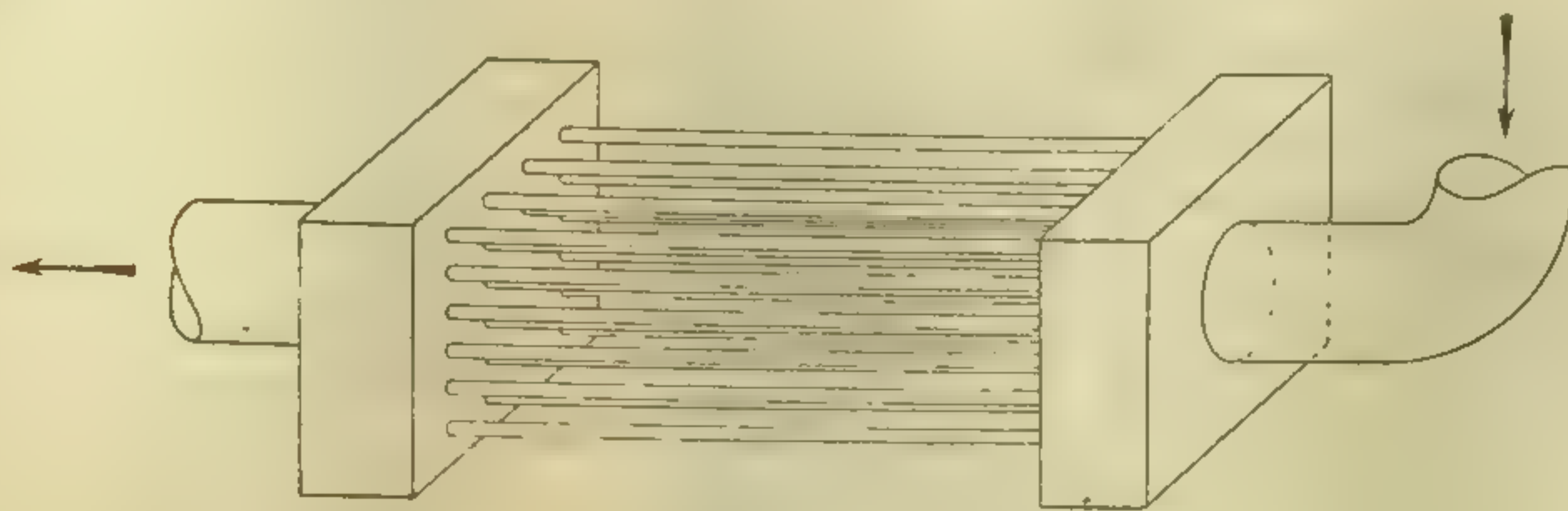
Фиг. 90.

Эти холодильники для газа устроены следующим образом. В боковые стенки двух свинцовых коробок впаивают свинцовые трубы. Суммарное сечение этих труб делают таким, чтобы скорость газа составляла не более 2 м в секунду. Этот холодильник иногда помещают в ящик и трубы орошают водой.

Схематически, без ящика, холодильник изображен на фиг. 91. Длину труб определяют расчетом. Газ, выходящий из башни Гловера, стремятся охладить примерно на 40° , т. е. при выходе газа из башни Гловера с температурой в 110° , его охлаждают примерно до $65-70^{\circ}$.

Охладить газ, выходящий из последней камеры, более как на $15-20^{\circ}$ не удастся, что объясняется сравнительно невысокой темпе-

ратурой газа, выходящего из последней камеры (около 40°). Однако поглощение окислов азота в башнях Гей-Люссака при охлаждении газа до 20° все же протекает полнее; поэтому холодильники для газа, исходящего из последней камеры, часто применяются в интенсивном процессе изготовления серной кислоты.



Фиг. 91.

Система Моритца. С целью интенсификации камерного процесса строят камеры с большой поверхностью охлаждения. Это достигается применением узких (около 5 м) и высоких камер. Такие камеры, которые вследствие своей высоты требуют применения железного каркаса, удачно конструирует фирма Барт (Barth) в Германии. Эти камеры (системы Моритца) имеют высоту около 18 м, при ширине 5 м. Поперечный разрез камерного завода по системе Моритца изображен на фиг. 92. Сферический потолок камеры прикреплен к стропилам здания.

В стенах здания делают окна с форточками, а в странах с умеренным климатом — просто в боковых стенах оставляют незастекленные отверстия, через которые воздух поступает в здание, охлаждает боковые стенки камер и выходит в фонарь, находящийся в крыше здания.

Железный каркас здания камер Моритца изображен на фиг. 93 (в период постройки). Как стенки камер, так и потолок прикреплены к стропилам здания, при расчете которых следовательно необходимо принять во внимание вес свинца.

Железный каркас (фахверк) заполнен кирпичом (в четверть кирпича). В стенах здания имеются незастекленные отверстия.

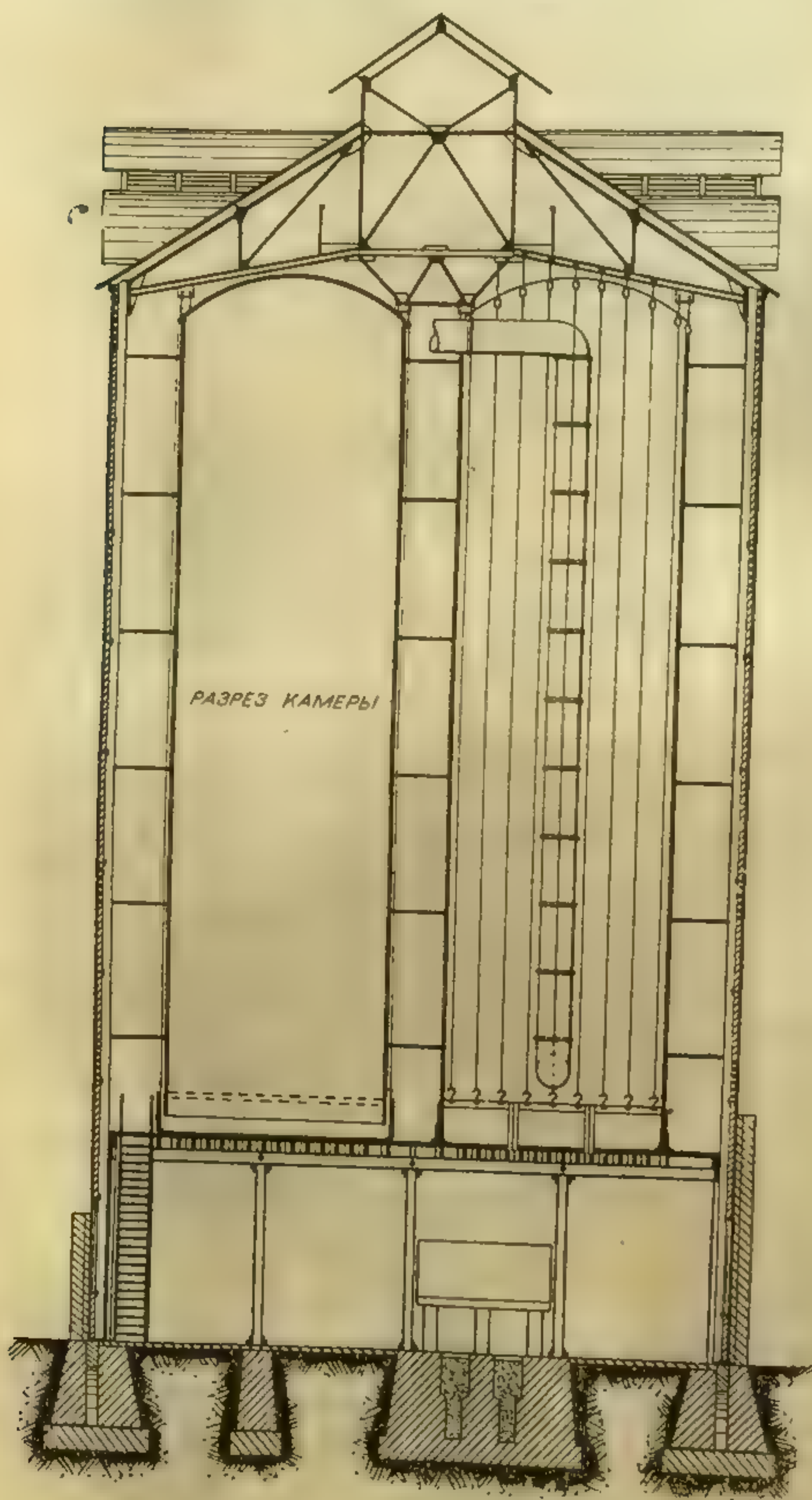
Внешний вид такого завода изображен на фиг. 94.

Производительность 1 куб. м реакционного пространства камер Моритца составляет около 7—8 кг серной кислоты (в моногидрате) в сутки.

Расход азотной кислоты (100%-ной) на 100 кг серной кислоты (в моногидрате) составляет около 0,7 кг (т. е. 0,7%).

Железный каркас камер очень часто применяется в практике заграничных заводов. Это вызвано большой высотой камер (до 20 м), относительно невысокой ценой на железо и наконец долговечностью конструкции.

На фиг. 95 изображена железная конструкция здания камер (в период постройки), к стропилам которого подведен потолок камер. Стены камер также подвешены к стропилам и кроме того особым способом укреплены к боковым стенкам железного каркаса здания (система Лурги).



Фиг. 92.

Лурги (изображена только одна система). Печной газ поступает по трубе А в башню Гловера В, затем по трубе С направляется в первую камеру. В сечении камера трапецевидная.

Из первой камеры газ по трубе Е направляется во вторую камеру, затем в третью.

способом укреплены к боковым стенкам железного каркаса здания (система Лурги).

В одном здании помещаются четыре системы камер (четыре самостоятельных агрегата). Высота камер 12 м, ширина 5,5 м. Общая длина трех камер 70 м. Каждая система состоит из трех камер общим объемом в 4 400 куб. м.

Башня Гловера — одна высотой в 16 м и диаметром в 3,5 м. Башен Гей-Люссака — две, высотой в 18 м и диаметром в 3,5 м.

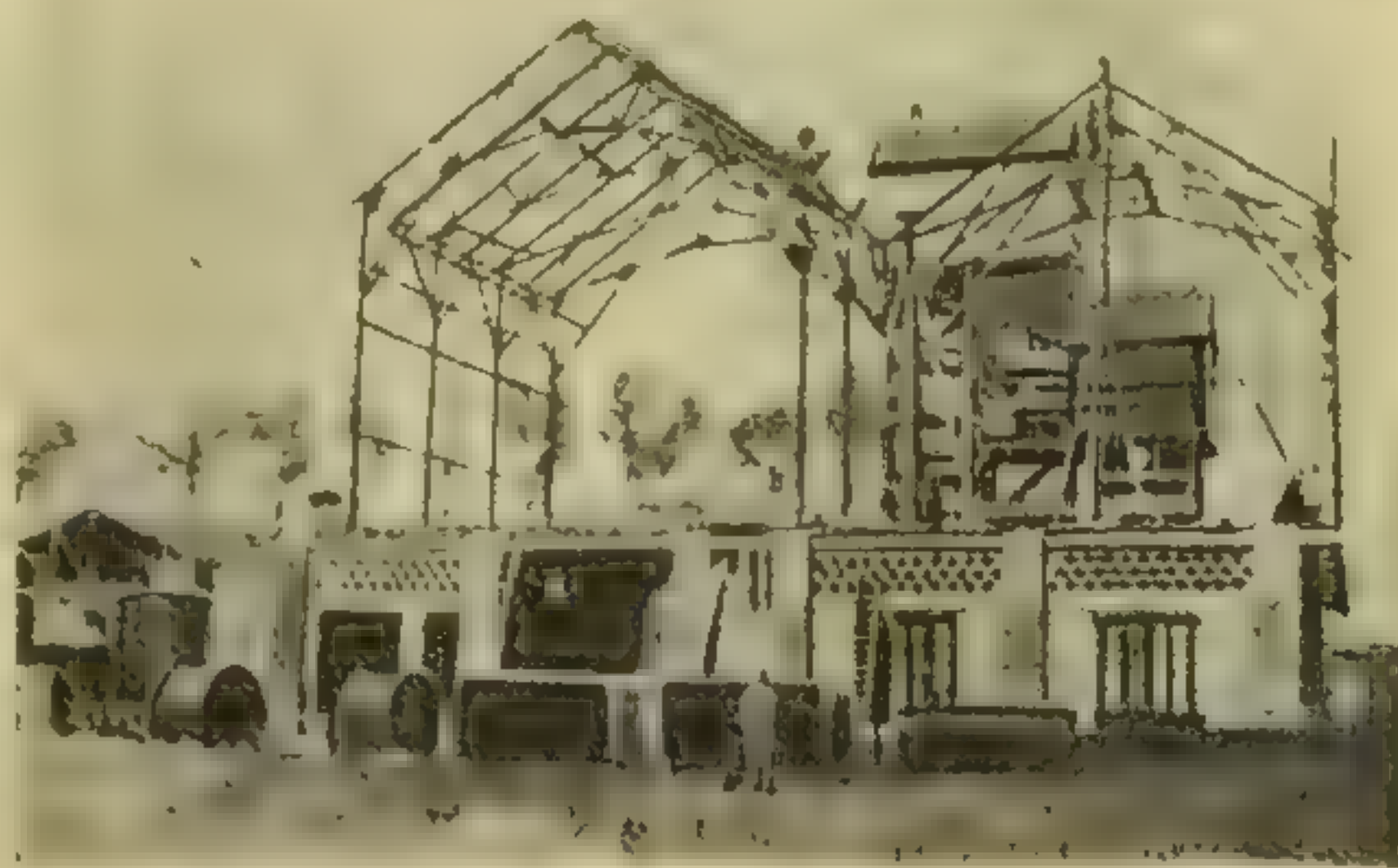
Таким образом объем башни Гловера составляет 150 куб. м (т. е. 3,4% от объема камер), а объем двух башен Гей-Люссака — 340 куб. м (т. е. 7,7% от объема камер).

На фиг. 97 дан план, поперечный и продольный разрез трехкамерной системы

Из третьей камеры газ по трубе *F* направляется в первую башню Гей-Люссака — *G*, а затем во вторую — *H*.

Из башни Гловера кислота попадает в холодильники *b*, откуда стекает в сборник *a*. Перекачка Gloverовой кислоты на башни Гей-Люссака осуществляется с помощью автоматически действующих монтежу (пульзометров) *f*. Нитроза из башен Гей-Люссака стекает в приемники *d*, *d*, откуда попадает в пульзометры *h*, *h*.

Вентилятор *L* установлен между последней (третьей) камерой и первой башней Гей-Люссака.



Фиг. 93.

На потолке камер устроены проходы *M* для обслуживания камер.

В камеры вводится пульверизованная вода, которая подается в пульверизаторы через губчатый фильтр под давлением в 6 атм. при помощи центробежного насоса (один на 4 системы камер).



Фиг. 94.

Интенсивность систем составляет 7—8 кг серной кислоты (в моногидрате) из 1 куб. м объема камер в сутки.

Расход азотной кислоты (100%-ной) составляет 0,6—0,75% от веса серной кислоты в моногидрате.

На фиг. 96 изображен внешний вид уже от-

строенного только что описанного камерного завода системы Лурги.

С левой стороны видно здание печей для обжига цинковой обманки. Между зданиями камер и печей установлены башни Гловера и Гей-Люссака. Они поставлены не в здании. Лишь сверху над башнями имеется надстройка, где расположены баки для нитрозы и Gloverовой кислоты.

На фиг. 98 изображена боковая стенка свинцовой камеры, укрепленная и связанная с каркасом здания. К свинцу камер припаяны свинцовые треугольники, которые в верхней части укреплены к же-



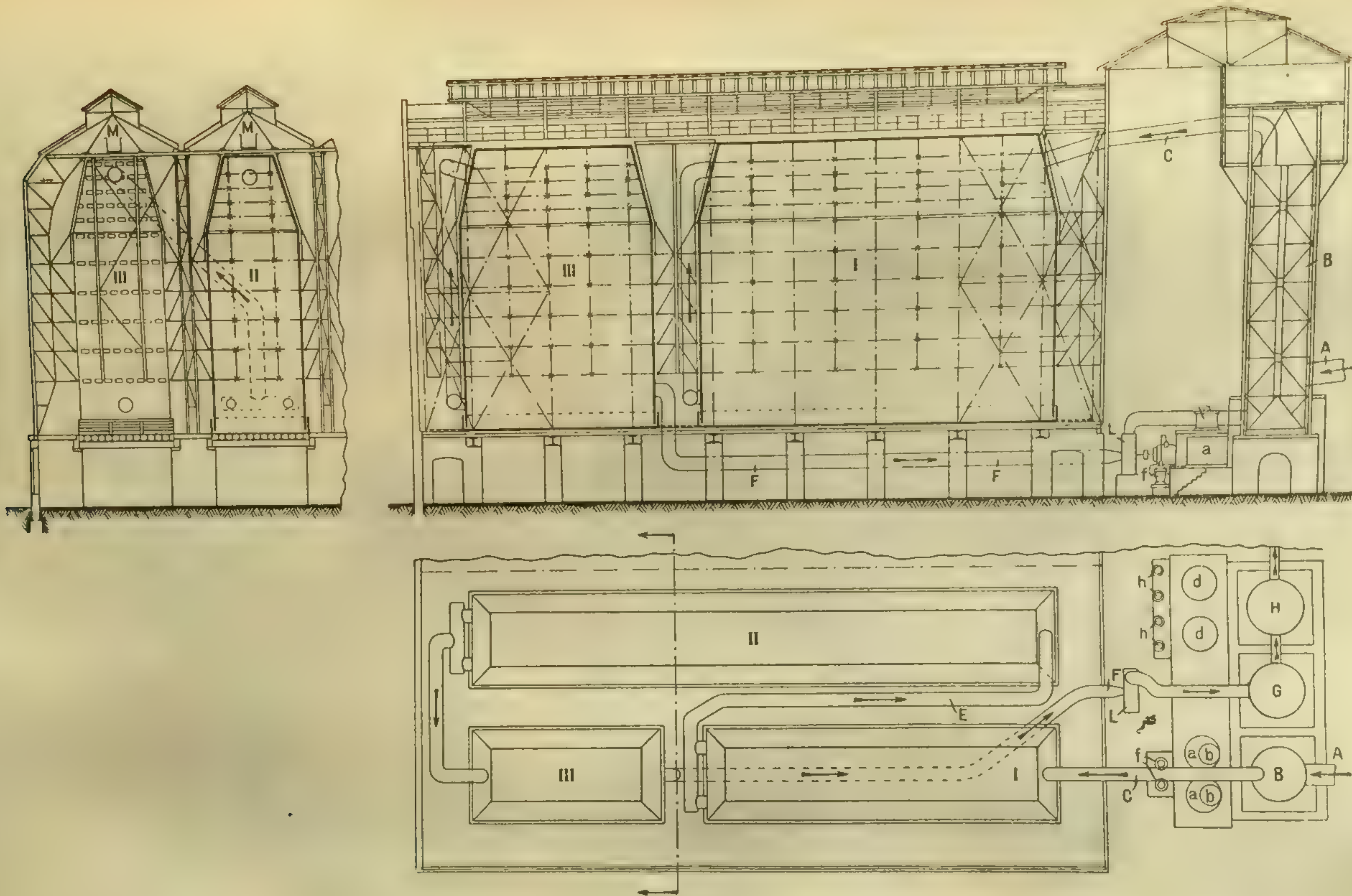
Фиг. 95.

лезным прутьям. Последние прикреплены к каркасу здания. Такой метод укрепления стенок камер часто применяется на зарубежных заводах.



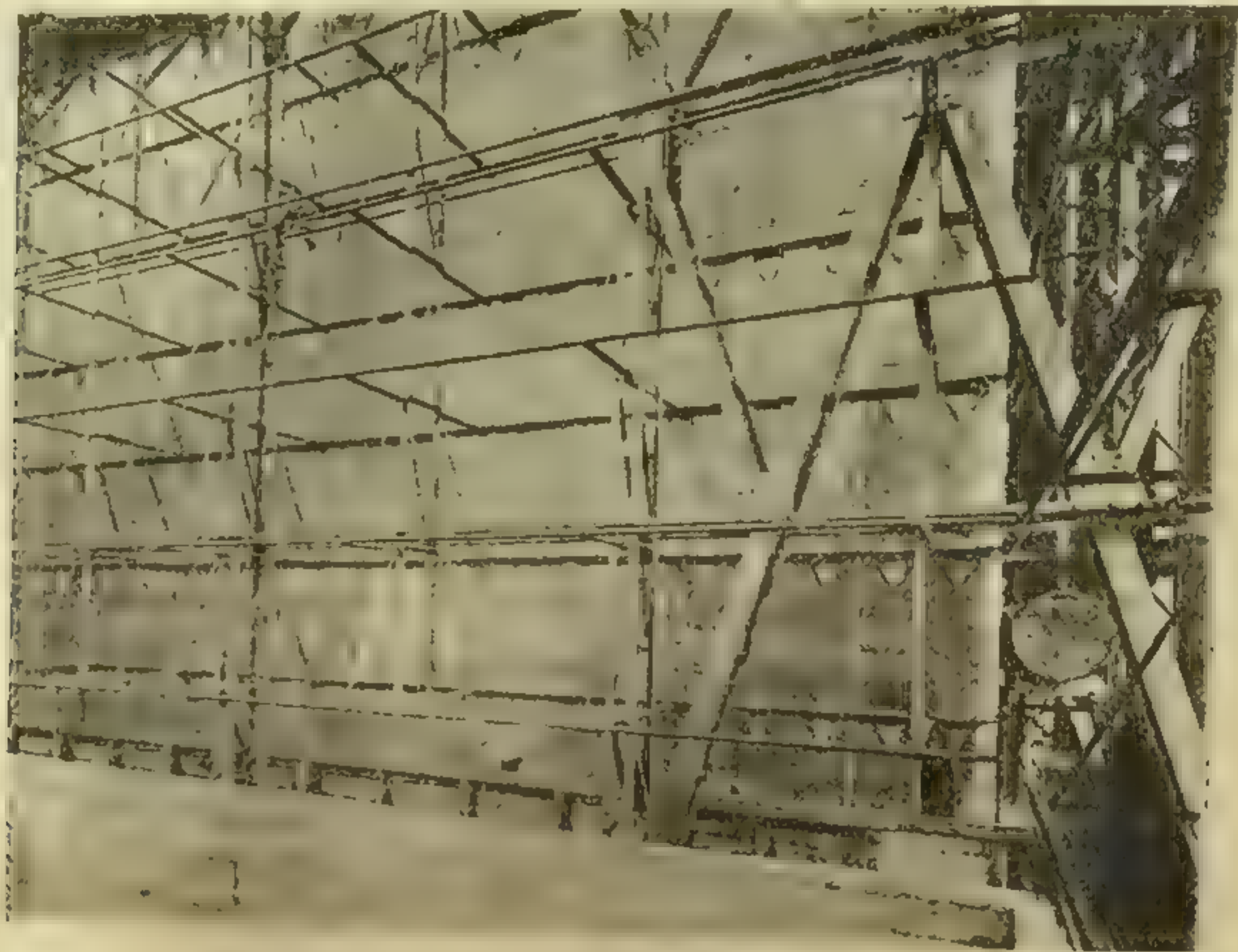
Фиг. 96.

Система Милльс-Пакарда. В последние годы в Англии получили относительно широкое применение камеры Милльс-Пакарда (Mills-Pickard), в которых для повышения продуктивности применен принцип интенсивного охлаждения стенок камер водой.



Фиг. 97.

Система Милльс-Пикарда состоит из нескольких свинцовых камер, имеющих форму усеченного конуса. Внешняя поверхность камер орошается водою. Обычно камеру по высоте делят как бы на несколько отдельных зон и каждую зону орошают самостоятельно. Это делают исключительно с целью интенсивного охлаждения камер.



Фиг. 98.

На фиг. 99 изображены камеры Милльс-Пакарда в деревянном каркасе. К стенке камеры (снаружи) припаяны свинцовые жолобки, в которые собирается охлаждающая камеру вода. Последняя из этих жолобков отводится при помощи сточных трубок.

Изображенные на фиг. 99 камеры имеют объем (каждая) в 525 куб. м.

На фиг. 100 изображена установка Милльс-Пакарда, состоящая из восьми конических камер; объем каждой камеры 522 куб. м. В средней части помещены башни Гловера и Гей-Люссака; слева — помещение для механических колчеданных печей.

Производительность изображенной системы составляет 57 т серной кислоты (в моногидрате), или 1 куб. м продуцирует в сутки 19,7 кг (также в пересчете на моногидрат). Расход азотной кислоты составляет 0,61% (в моногидрате HNO_3 на моногидрат H_2SO_4).

Камеры Милльс-Пакарда строят пяти размеров. Данные об этой системе сгруппированы в нижеследующей таблице (см. стр. 171).

Система Пакарда дает из 1 куб. м объема камер до 20 кг серной кислоты в моногидрате в сутки.

Величина модели	Объем камеры в куб. м	Диаметр в м		Высота в м	Вес в кг	
		верхний	нижний		свинца	желез- ного каркаса
Модель № 1 . .	204	3,05	6,10	12,19	13 500	5 900
„ № 2 . .	310	4,00	7,10	12,1	16 500	7 500
„ № 3 . .	336	3,56	7,16	14,28	18 000	8 000
„ № 4 . .	414	4,10	7,7	14,3	19 500	9 000
„ № 5 . .	522	4,80	8,40	14,28	22 000	9 000

Эта система выгодно отличается от других интенсивно работающих систем в смысле долговечности работы свинцовых камер, что объясняется хорошим охлаждением их водою.

К камерам Пакарда получают серную кислоту крепостью от 55 до 57° Вё. Расход воды на одну камеру (объемом в 336 куб. м) составляет 1 360 л в час.

В настоящее время за границей (в особенности в Англии) находятся в работе более 65 установок Пакарда с общим количеством камер более 250 и общей емкостью в 72 000 куб. м.

Тангенциальные камеры. До 1914 года относительно большим распространением пользовались так называемые „тангенциальные“ камеры (до войны было построено около 40 систем).

Они представляют собою цилиндрические, в форме башен, камеры, газ в которые впускают по касательной. Схема тангенциальных камер изображена на рис. 101 (план и вид сбоку).



Фиг. 99.

Газ из пыльной камеры поступает в башню Гловера А, откуда по трубе *a* поступает в I цилиндрическую камеру. Газ в камеру посту-



Фиг. 100.

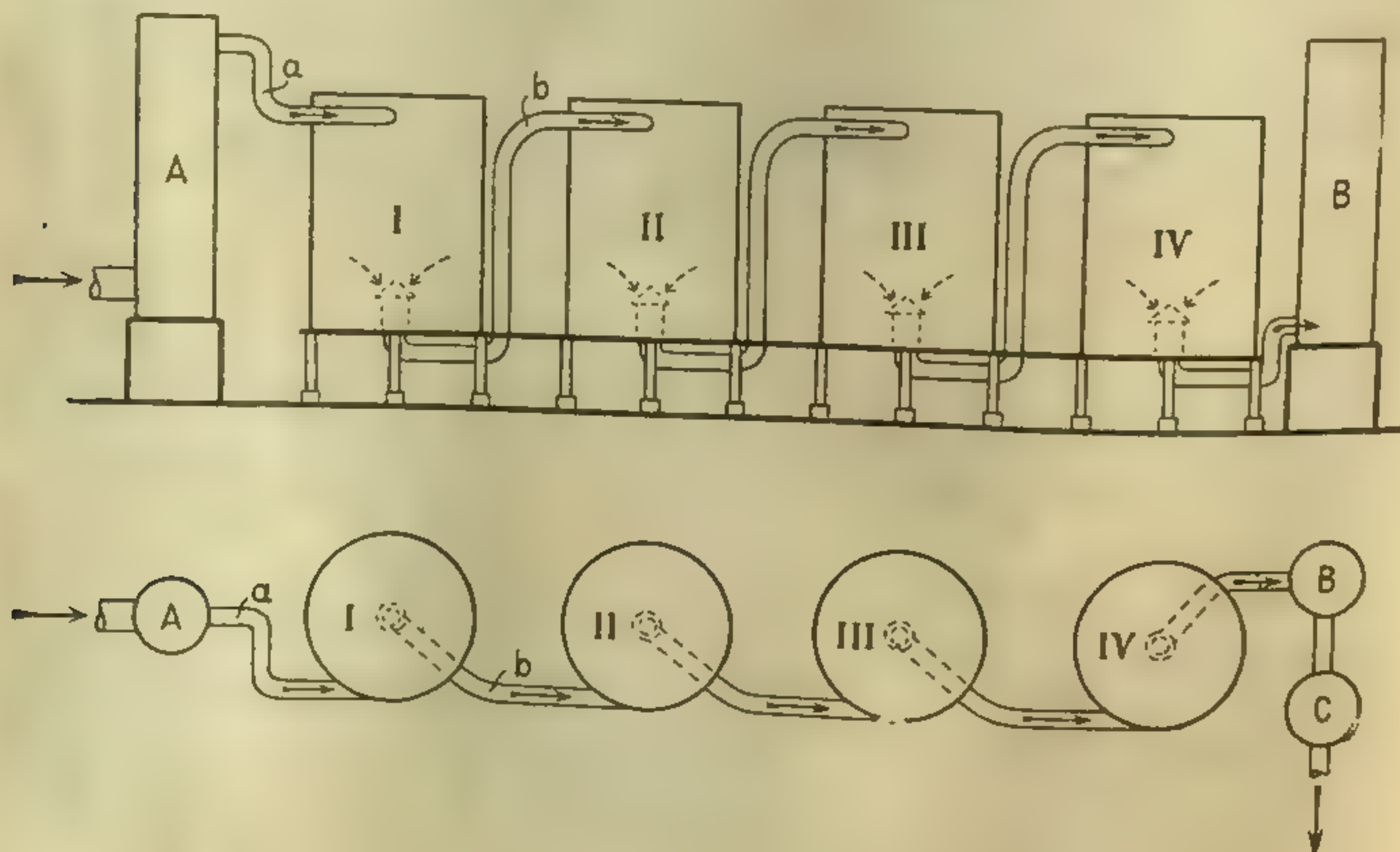
пает по касательной, благодаря чему в камере создается вихревое движение, способствующее лучшему перемешиванию газов.

Из I камеры газ по трубе *b*, выходящей из низа камеры, поступает во II камеру и т. д.

Труба для вывода газа из одной камеры в следующую вделана в дно камеры и оканчивается внутри камеры несколько выше дна. Конец трубы прикрыт колпаком, как это показано пунк-

тиром. Это сделано с целью предохранения трубы от попадания в нее серной кислоты.

Из последней камеры газы поступают в башни Гей-Люссака В и С.



Фиг. 101.

Тангенциальные камеры строят диаметром в 8—10 м и высотой до 14 м.

Тангенциальные камеры по интенсивности немногим отличаются от обычных прямоугольных камер.

В настоящее время большим распространением пользуется метод получения серной кислоты в камерах или башнях, насаженных цилин-

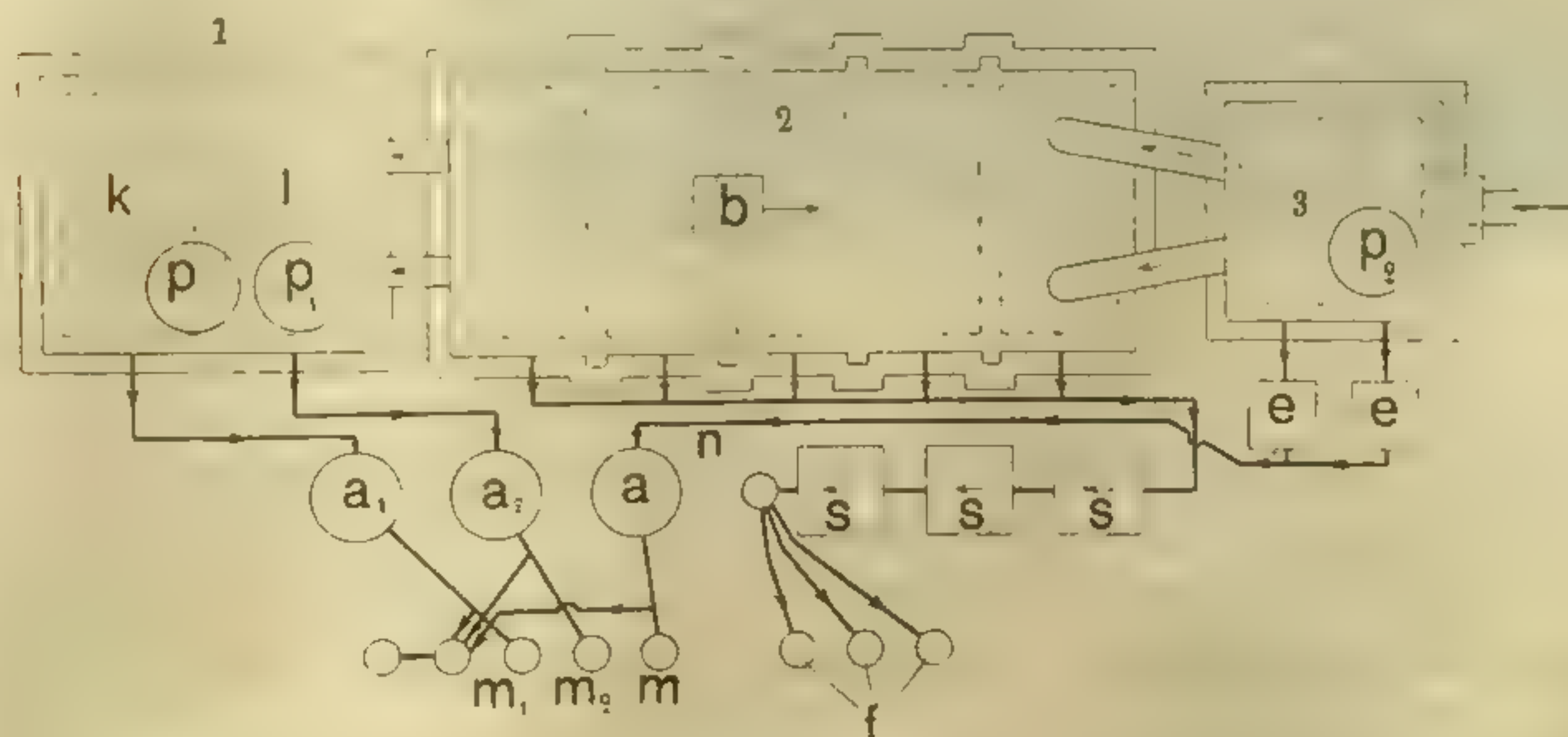
дриками, кирпичом, кварцем или другими подходящими для этой цели материалами, постоянно орошаемыми серной кислотой.

Насадка в камерах способствует интенсивному перемешиванию газа, а постоянная циркуляция серной кислоты, которая циркулирует в большом количестве, отнимает то реакционное тепло, которое выделяется при образовании серной кислоты.

Естественно, постоянно циркулирующую серную кислоту необходимо охлаждать, иначе невозможно достигнуть высокой интенсивности в работе камер.

На этом принципе построены башенные системы Опля и Петерсена и прямоугольные камеры (сист. Packed-cell), насаженные кирпичом.

Система „Packed-cell“. Прямоугольные камеры Packed-cell пользуются большим распространением в Америке. В этих камерах из 1 куб. м объема удастся получить до 35 кг серной кислоты (в моногидрате) в сутки. План системы изображен на фиг. 102.



Фиг. 102.

Обжиговый газ из печей поступает в квадратную башню Гловера (3), объемом в 20—25% от объема камер. Из башни Гловера газ по двум трубам поступает в общую камеру (2), разделенную вертикальными перегородками на 5 отделений.

В первое отделение газ поступает сверху и выходит во второе отделение снизу, через свод, находящийся в нижней части перегородки. Из второго отделения газ поступает в третье отделение сверху и выходит в четвертое снизу и т. д. Из последнего отделения газ по двум трубам поступает в башню Гей-Люссака (1), которую можно рассматривать как две башни, ибо башня разделена вертикальной перегородкой на два отделения — *k* и *l*. Объем башен Гей-Люссака составляет около 40% от объема камер.

Снаружи камеры имеют свинцовую оболочку, а внутри футерованы кислотоупорным кирпичом. Внутри камеры засажены кислотоупорным кирпичом, как это показано на фиг. 103.

Между кирпичами имеются пустоты для прохода газа и кислоты. Эта насадка постоянно орошается серной кислотой.

Вытекающая из башни Гловера кислота поступает в холодильник *e*, откуда по трубе *n* поступает в сборник *a*, из которого центробежным насосом *m* подается в бак *p*, находящийся над башней Гей-



Фиг. 103.

Люссака. Из бака *p* кислота поступает в левое отделение *k* башни Гей - Люссака, из нее в виде нитрозы вытекает в бачок *a*₁, откуда центробежным насосом *m*₁ нагнетается в бак *p*₁ и поступает на орошение правой части *l* башни Гей - Люссака.

Из башни Гей - Люссака (из отделения *l*) нитроза поступает в бак *a*₂, откуда центробежным насосом *m*₂ нагнетается в бак *p*₂ для орошения насадки башни Гловера.

Кислота из камер поступает в холодильники *s*, откуда тремя центробежными насосами *f* подается на верх камер в бак *b* для орошения насадки камер.

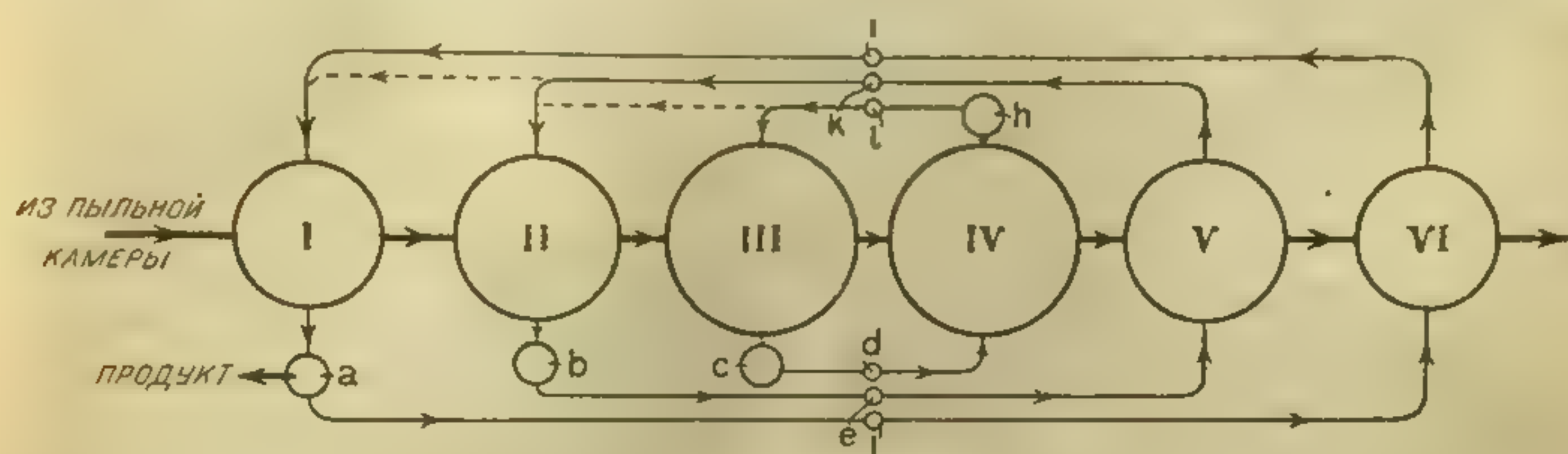
Вследствие высокой продуктивности описанных камер выделяется большое количество тепла, которое отнимается орошаемой кислотой. Поэтому необходимо интенсивно орошать насадку камер серной кислотой и интенсивно охлаждать вытекающую из камер горячую кислоту. Для этой цели применяют громадные трубчатые свинцовые холодильники, орошаемые водой. Нередко камеры и башни располагают под открытым небом.

Высота описанных камер около 9 — 9,5 м; продуктивность установки — около 25 тонн серной кислоты в 52° Вé в сутки. Расход азотной кислоты не превышает нормы.

Башенная система Опля. Башенная система Опля (Opl) представляет собою ряд башен, из которых первые башни работают как денитраторы и производители кислоты, а последние башни исполняют роль башен Гей - Люссака.

В системе Опля осуществлен принцип интенсивного перемешивания газа, постоянного орошения насадки башен кислотой с целью отнятия от последней реакционного тепла. Естественно, так же, как и в системе Packed-cell, вытекающую из башен кислоту необходимо энергично охлаждать и лишь после охлаждения снова подавать в башни.

Схема установки Опля изображена на фиг. 104. Газ из пыльной камеры последовательно проходит 6 башен, из которых первые три сконструированы и работают по принципу башен Гловера, последние три по типу и работе не отличаются от башен Гей-Люссака.



Фиг. 104.

Первые три башни являются производителями кислоты. Кислота из I башни вытекает в холодильник *a* и затем центробежным насосом (или пульзометром) *l'* передается на верх VI башни (Гей-Люссака). Из VI башни полученная в ней нитроза перекачивается насосом *i* на верх башни Гловера. Кислота, вытекающая из II башни (Гловера), пройдя холодильник *b*, насосом *e* перекачивается в V башню. В V башне образуется нитроза, которая насосом *k* перекачивается на верх II башни.

Из башни III кислота, после охлаждения в холодильнике *c*, насосом *d* подается на верх IV башни, из которой вытекающая кислота (слабая нитроза), пройдя холодильник *h*, насосом *l* подается на верх III башни.

В первых трех башнях образуется серная кислота, и одновременно совершается процесс денитрации нитрозы. В виду более концентрированного газа, проходящего через I башню, в ней процесс денитрации протекает наиболее полно. Поэтому кислоту из системы выводят из I башни, так как эта кислота содержит незначительный процент окислов азота.

Та кислота, которая образовалась в III башне, перекачивается во II. Из II башни — в I и наконец из I башни часть кислоты, именно то количество, которое образовалось в системе, выходит из холодильника *a* как готовый продукт.

Образовавшаяся в III башне кислота во II башню отводится через башню IV (см. пунктир). Таким же способом из II башни через башню V кислота отводится в I башню.

Процесс является идеальным, если граница между фазами образования серной кислоты и поглощением окислов азота находится между III и IV башней. В действительности может случиться, что и в IV башне еще происходит образование серной кислоты (т. е. в башню попадает еще некоторое количество SO_2). И наоборот в III башне может получиться нитроза при недостатке SO_2 .



Фиг. 105.

Первые три башни обложены внутри кислотоупорным кирпичом и насажены цилиндриками. Последние три насажены коксом. В потолки II, III и IV башен вводится вода. Теряемая в процессе производства азотная кислота вводится во II башню. Башенная система имеет преимущество перед камерной системой, заключающееся в получении всей кислоты в 60°Вé , в то время как при эксплуатации камерной системы получается лишь около 30—40% серной кислоты в 60°Вé от всего количества; остальное приходится на кислоту в $52\text{—}54^\circ \text{Вé}$. Получая кислоту в 60°Вé , при ее концентрации до купоросного масла (93—96% H_2SO_4) естественно потребуется меньше топлива, чем для концентрации серной кислоты в $53\text{—}55^\circ \text{Вé}$ до той же крепости. 1 куб. м объема башенной системы Опля¹ продуцирует в сутки 15—17 кг серной кислоты (в моногидрате).

Так же, как и в системе Packed-cell, система Опля требует большого расхода энергии на постоянную перекачку кислоты,

¹ При исчислении продуктивности единицы объема башенной системы Опля, Шмиделя и Кленке, Петерсена и пр. принимается в расчет объем всех башен, включая и объем башен Гей-Люссака.

которая циркулирует в большем количестве; именно количество циркулирующей кислоты превышает количество кислоты, получаемой в системе, в 15—20 раз.

Внешний вид системы Опля изображен на фиг. 105. Изображенная система построена в месте с умеренным климатом.

В системе Опля самая крепкая (в смысле содержания окислов азота) нитроза получается в первой башне Гей-Люссака (IV башня). Эта нитроза подается на третью башню Гловера, которая благодаря этому является самым интенсивным производителем серной кислоты. В системе Опля первая башня Гловера дает лишь около 20% от всей кислоты, вторая — около 30%, а третья продуцирует около 50% от всей выработки. Различная крепость нитрозы заставляет применять башни различной емкости: именно емкость башен Гловера постепенно увеличивают по ходу газа; наоборот емкость башен Гей-Люссака постепенно уменьшают, т. е. третью башню делают наименьшего объема. Ясно, что в первую башню поступает большое количество окислов азота и там стремятся получить наиболее крепкую нитрозу, а поэтому и объем башни должен быть наибольшим.

Передачу кислоты из одной башни Гловера в соседнюю по направлению, обратному движению газа, производят лишь с целью получения хорошо денитрированной кислоты: такая кислота, как было указано выше, благодаря наибольшему содержанию SO_2 в газах, получается из первой башни Гловера.

Башенная система Петерсена. Для переработки газов ватер-жакетных печей и газов, получаемых при бессемеровании медных штейнов, Петерсен (Petersen) предложил башенную систему, которая впоследствии с успехом стала применяться и для нормальных газов, получаемых обжиганием серных колчеданов.

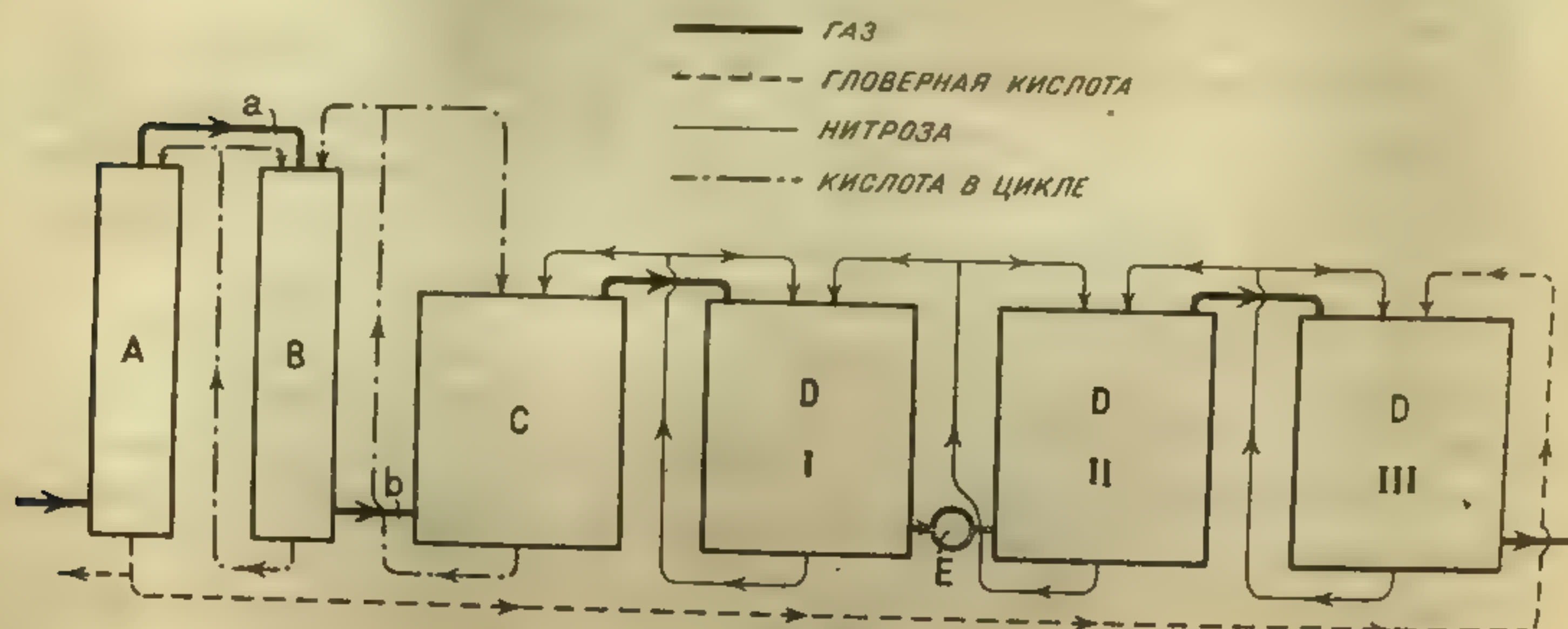
Система Петерсена основана на принципе мелкого дробления газового потока при одновременном орошении заполняющей башни насадки и на применении больших количеств высокопроцентной нитрозы.

Петерсен в своей системе применяет для насадки башен мелкозернистый кварц, благодаря чему газы и орошающая насадку кислота приходят в тесное соприкосновение и поэтому весьма энергично реагируют друг с другом.

Если для насадки башен применять кварц крупностью в 10 мм, то поверхность 1 куб. м насадки составит около 700 кв. м. В системе Опля эта поверхность будет по крайней мере в 10 раз менее.

В цикл в этой системе вводится большой избыток NO_2 , примерно в 10 раз более, чем SO_2 . Чем слабее газ (в смысле содержания SO_2), тем больше следует вводить в цикл окислов азота.

Схема системы Петерсена изображена на фиг. 106. Газы, содержащие SO_2 , поступают в башню Гловера *A*, которая по конструкции лишь незначительно отличается от обычных башен. Вместо цилиндрических колец башня заполнена пятигранными рифлеными призмами. Из башни Гловера газ по трубе *a* поступает в так называемую „продукционную башню“ *B*, которая по своим размерам и конструкции не отличается от башни Гловера. Из продукционной башни газ по трубе *b* поступает в цилиндрическую башню *C*, так называемый „стабилизатор“. Далее газ последовательно направляется в три башни Гей-Люссака *D*, *D*. Между первой и второй башнями Гей-Люссака установлен вентилятор *E*.



Фиг. 106.

Стабилизатор и башни Гей-Люссака по размерам и конструкции совершенно тождественны. Дно башен выложено кислотоупорным кирпичом на расплавленной сере (с добавкой 25% измельченного в порошок кварца). Башни футерованы кислотоупорным кирпичом и заполнены мелким кварцем (диаметр кусочков кварца от 20 до 35 мм).

Схема движения кислот ясна из фиг. 106. Готовый товар выводится из башни Гловера, большая же часть Glover's acid перекачивается на последнюю башню Гей-Люссака. Вытекающая из нее нитроза распределяется как на II, так и на III башни. Из второй башни Гей-Люссака нитроза подается как на I башню, так и обратно — на вторую. Вытекающая из первой башни Гей-Люссака нитроза подается в стабилизатор и частично обратно на I башню Гей-Люссака. Из стабилизатора *C* кислота подается как в продукционную башню *B*, так и обратно — в стабилизатор.

Из продукционной башни *B* кислота распределяется на башню Гловера и продукционную башню. Из башни Гловера вытекающая

кислота частью выводится из цикла как готовый фабрикат, а большая ее часть перекачивается в третью башню Гей-Люссака для получения нитрозы.

В системе Петерсена вся кислота получается в форме кислоты в $59-60^\circ \text{Вé}$. Эта кислота, вытекая из башни Гловера, содержит незначительный процент окислов азота, так как в башне Гловера энергично совершается процесс денитрации. При применении электрических пылеуловителей получаемая в системе Петерсена кислота весьма чиста.

Распределение кислоты на башню Гловера и производственную башню осуществляется при помощи распределителей кислот системы Петерсена (см. выше, стр. 140).

Теряемые в процессе окислы азота пополняются введением их в форме азотной кислоты в башню Гловера и в производственную башню. В эти же башни вводится вода или слабая серная кислота.

Наибольшее количество серной кислоты образуется в башне Гловера (около 70%). В производственной башне образуется до 30% , и на долю стабилизатора приходится самое большее всего лишь 10% от всей продукции.

Обычно во всех башнях крепость кислоты держат в пределах $57-59^\circ \text{Вé}$. Вытекающая из башни Гловера серная кислота почти полностью денитрирована. Из производственной башни вытекающая серная кислота содержит $2,5\% \text{ HNO}_3$ (36%), из стабилизатора вытекает кислота с содержанием $13\% \text{ HNO}_3$ (также 36%), из первой башни Гей-Люссака — с $3,5\% \text{ HNO}_3$, из второй — с $0,5\%$ и из третьей башни Гей-Люссака — с $0,2\% \text{ HNO}_3$.

Система Петерсена дает хорошие результаты при переработке газов, бедных SO_2 , т. е. газов медеплавильных печей.

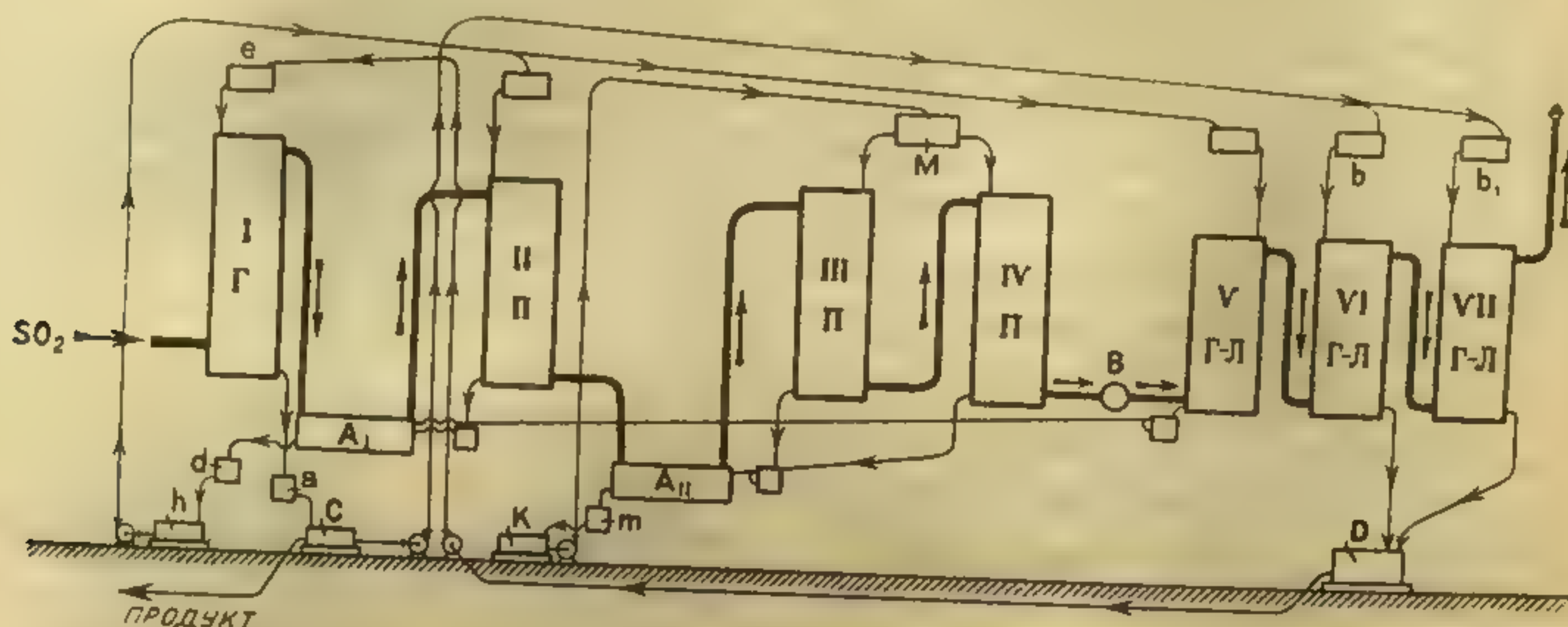
Система Петерсена эксплуатируется на нескольких заводах за границей. В СССР на Урале система Петерсена эксплуатируется при медеплавильном заводе, работая на газаватер-жакетной печи; концентрация SO_2 около $1,5-2\%$. Производительность системы — около 900 т серной кислоты (считая на моногидрат) в месяц. Расход азотной кислоты (100%) около $1,4\%$ (считая на моногидрат серной кислоты). В 1 куб. м объема системы (ее объем около 3000 куб. м) в сутки получают $8-10 \text{ кг}$ серной кислоты (в моногидрате). Кислота получается крепостью в $59-60^\circ \text{Вé}$.

При работе на нормальных газах (из колчеданных печей) из 1 куб. м объема башен получают до $17,5 \text{ кг}$ серной кислоты (в моногидрате). В этом случае расход азотной кислоты (100% -ной) составляет 1% от веса полученной серной кислоты.

Другие две системы Петерсена, построенные в СССР, работают на нормальных газах колчеданных печей.

Недостатком башенной системы Петерсена является слишком большой расход энергии на перекачивание кислоты. Последняя по выходе из башен поступает в холодильники.

Башня Гловера в системе Петерсена составляет около 6% от объема всей системы. Продукционная башня имеет тот же объем. Стабилизатор имеет объем около 22% от всего объема системы. Таким образом мы имеем: объем башни Гловера и продукционной башни $6 + 6 = 12\%$. Объем стабилизатора равен 22%, а трех башен Гей-Люссака (они имеют одинаковый объем) — около 66%. Размеры башен в системе с суточной производительностью в 60 т серной кислоты (в моногидрате) следующие: башня Гловера и продукционная



Фиг. 107.

башня — высота 14 м и диаметр 4 м. Стабилизатор и башни Гей-Люссака — высота 10 м и диаметр 9 м.

Система Шмиделя и Кленке. Принцип повышения интенсивности камер, основанный на распылении нитрозы и кислоты, с тесным соприкосновением ее с реагирующими газами, положен в основу системы Шмиделя и Кленке (Schmiedel-Klencke). В настоящее время эта система, эксплуатируемая в Германии, дает весьма хорошие результаты.

Схема установки Шмиделя и Кленке изображена на фиг. 107. Установка состоит из семи башен, из которых первая является башней Гловера, вторая, третья и четвертая — продукционные башни и наконец пятая, шестая и седьмая — башни Гей-Люссака. После башни Гловера и после первой продукционной башни поставлены маленькие свинцовые ящики A_1 и A_2 , в которых находятся вальцы для распыления кислоты. В каждой камере находится по два или по три горизонтально расположенных вальца с канавками (вальцы эти сделаны из кислотоупорного сплава). Эти вальцы частично погружены в кислоту и вращаются со скоростью в 500 — 600 оборотов в минуту.

При вращении происходит разбрызгивание кислоты и тесное соприкосновение ее с газами. В случае, если в ящике налита нитроза, происходит ее быстрая денитрация, и образование кислоты достигает 300 кг (в моногидрате) из 1 куб. м объема ящика в сутки.

Между последней производственной башней и первой башней Гей-Люссака устанавливается вентилятор.

Вся система продуцирует кислоту только в 60° Вё. Кислота, вытекающая из башни Гловера, поступает в холодильник *a*, затем в ящик *C*, откуда часть ее выводится как готовый продукт, а другая часть центробежным насосом передается в два бака *b* и *b*₁ для питания двух последних башен Гей-Люссака. Нитроза из этих башен поступает в ящик *D*, откуда насосом через бак *e* подается в башню Гловера.



Фиг. 108.

Таким образом две последние башни Гей-Люссака замкнуты в цикл с башней Гловера. Это есть первый цикл движения кислоты.

Ящик *A*₁ с вальцами питается нитрозой из первой башни Гей-Люссака (башня V). Кроме того в ящик *A*₁ кислота поступает из первой производственной башни (башня II). Из ящика *A*₁ кислота, пройдя холодильник *d*, центробежным насосом *h* подается на первую производственную башню (башня II) и на первую башню Гей-Люссака (башня V). Таким образом башня II, V и ящик *A*₁ замкнуты в цикл. Это есть второй цикл движения кислоты.

Кислота из второй и третьей производственных башен (башни III и IV) поступает во второй ящик с вальцами *A*_{II}, откуда, пройдя холодильник *m* и сборный ящик *K*, центробежным насосом подается через распределительный ящик *M* в башни III и IV. Следовательно в третьем цикле замыкаются башни II, III и IV и ящик с вальцами *A*_{II}.

Часть кислоты из ящика *K* (т. е. та кислота, которая образуется в башнях III и IV) передается в башню II. Избыток кислоты из башни II перекачивается в башню Гловера, которая дает достаточно дени-трированную кислоту как готовый продукт.

Система Шмиделя и Кленке, работающая в Германии (Рендсбург), имеет объем 680 куб. м. Все башни имеют одинаковый диаметр (4 м). Высота башни Гловера 10 м, производственных башен — 8 м и башен Гей-Люссака — 6 м.

Ящики с вальцами размером $7 \times 1 \times 2$ м установлены под башнями. Вальцы имеют длину 2 м. Система Шмиделя и Кленке в Рендсбурге дает в сутки 22 т серной кислоты в форме кислоты в 60°Вé . Один куб. м объема системы дает в сутки 25 кг кислоты в моногидрате. Расход силы на систему (без печей и электрической камеры) около 15 лош. сил. Расход HNO_3 (100%-ной) составляет 0,7% (на моногидрат серной кислоты).

Внешний вид установки Шмиделя и Кленке изображен на фиг. 108. Рассматривая систему Шмиделя и Кленке, нетрудно заметить, что эта система по циклам движения кислот не отличается от башенной системы Опля. Разница заключается лишь в установке после башни Гловера и первой производственной башни ящиков с вальцами, которые и повышают интенсивность системы.

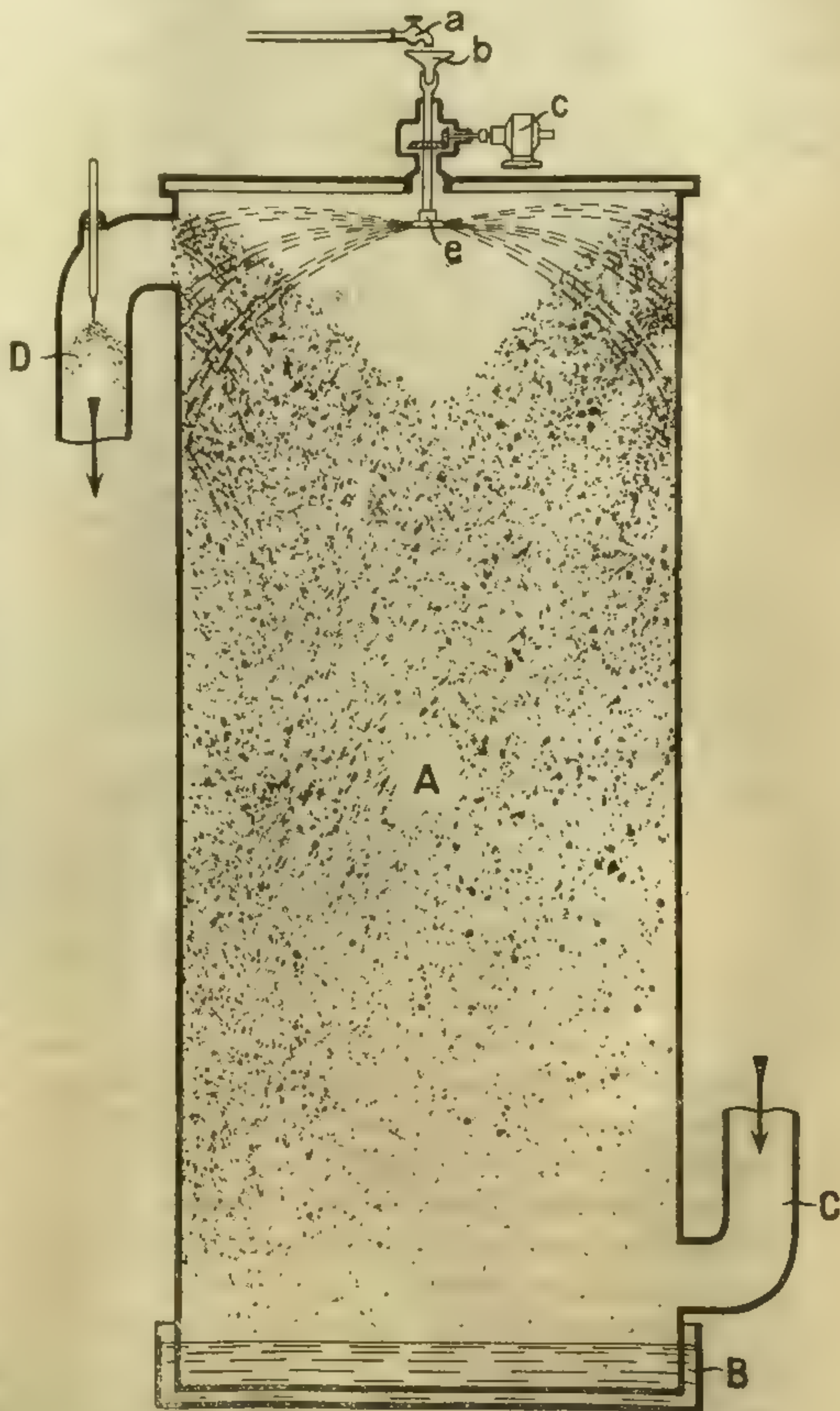
Сравнивая системы Петерсена, Шмиделя и Опля, можно сделать следующий вывод: системы Петерсена и Опля дают из одного м³ объема башни примерно одно и то же количество серной кислоты. Система Шмиделя и Кленке обладает несколько большей производительностью. Все эти башенные системы дают кислоту в форме кислоты в $59\text{--}60^\circ \text{Вé}$. Система Петерсена хорошо работает на разбавленных газах, т. е. на газах с малым содержанием в них SO_2 . Для таких газов система Петерсена является наилучшей. Ввиду того, что системы Петерсена и Шмиделя в эксплуатации находятся не много времени, трудно сделать экономическую оценку этих систем.

Башенная система Гайяра. В башенной системе Гайяра (Gailard) применяют цилиндрические камеры ($d = 6$ м; $h = 15$ м), в верхней части которых помещен особый турбинный распылитель для постоянного орошения башни кислотой (фиг. 109). Башня *A* полая, в нижней части имеет противень *B*. Газ поступает в трубу *C* и выходит через *D*. Кислота для орошения через кран *a* поступает в воронку *b*. Мотор *c* вращает распылитель *e*. Для орошения применяется холодная серная кислота, которая при вращении турбинного распылителя *e* в форме дождя отбрасывается к внутренним стенкам цилиндрической камеры и производит сильное охлаждение стенок; часть кислоты стекает в виде тонкой пленки по стенкам и предохраняет их от разъедающего действия окислов азота, а другая часть, размельченная ударом о стенки, образует тонкий туман и вступает в реакцию с SO_2 . Выбирающие каналы турбинного распылителя *e* сделаны под разными углами, благодаря чему стенки камеры орошаются на разной высоте:

Один куб. м объема камер Гайяра дает в сутки около 14—16 кг моногидрата серной кислоты. Система Гайяра снабжена башнями Глов'ера и Гей-Люссака, как обычные камеры.

Камеры Гайяра применяются на заводах Испании, Франции, Италии, Бельгии, Германии, Англии, Австрии, Индии и Новой Зеландии. В последние годы во Франции с успехом применяют особые турбинные распылители Мартена, вставленные в потолок камер. Интенсивность последних при этом достигает 10 кг моногидрата серной кислоты в сутки.

Волчки-интенсификаторы. С целью повышения интенсивности работающих камер предложены так называемые волчки (Sprühkreisel), изобретенные Келлером. Этот способ основан на принципе распыления кислоты (или нитрозы) в камерах малого объема посредством дырчатых вращающихся конусов. Такие маленькие камеры с волчками ставят между обыкновенными камерами,

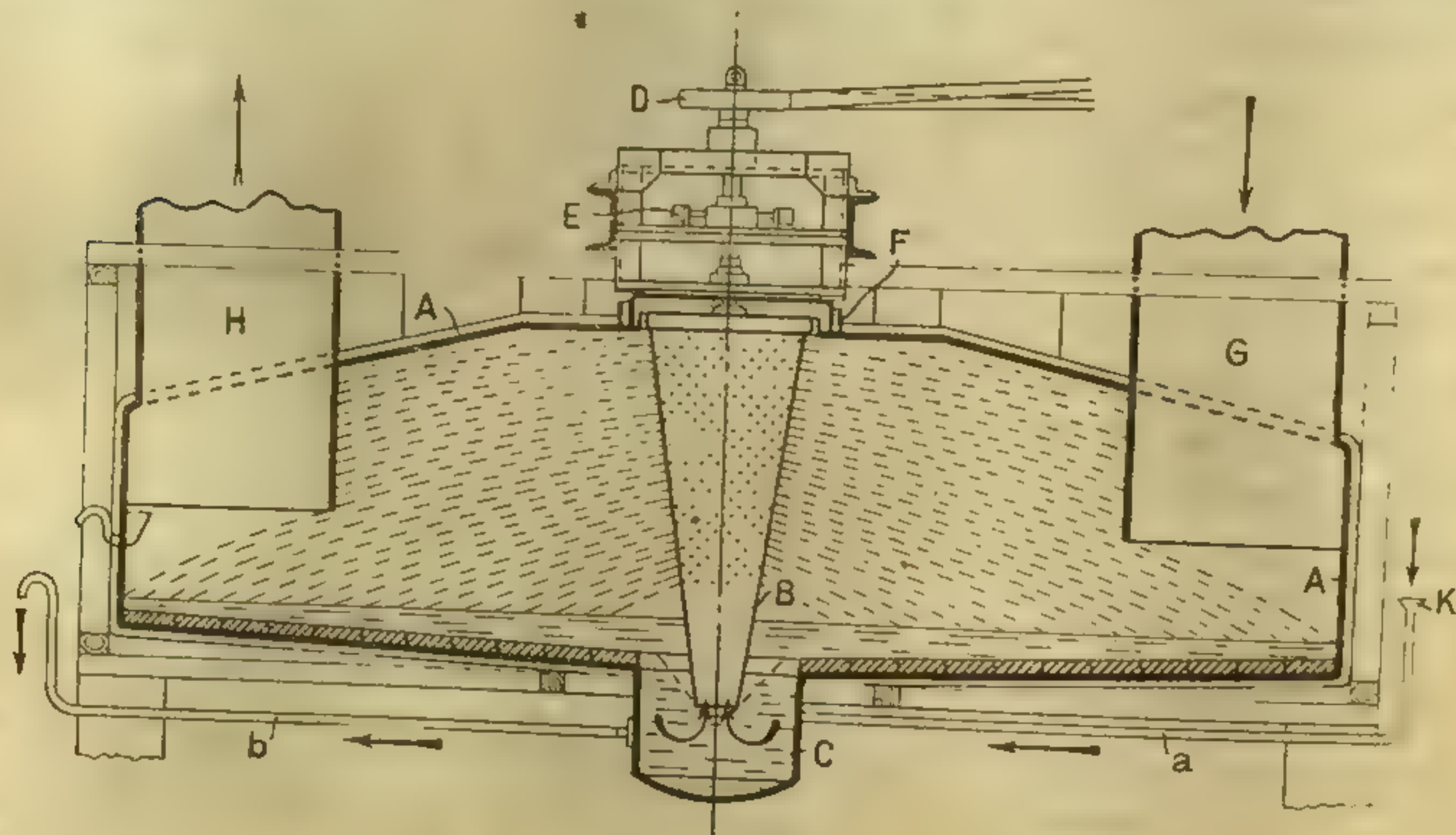


Фиг. 109.

Камера с волчком изображена на фиг. 110. В свинцовой камере А площадью основания 3 000 (или 4 000) × 5 000 мм (в сечении камера

трапецевидная) вращается конус *B* с отверстиями, количество которых достигает 15 000. В нижней части камера имеет карман *C*, в которой опущен конус *B*. Конус приводится в быстрое вращательное движение (от 400 до 700 оборотов в минуту) от мотора посредством ременной передачи (шкив *D*). Конус в верхней своей части подвешен и для вращения снабжен катящимися роликами *E*. Для разобщения атмосферы камеры с внешней атмосферой устроен гидравлический затвор *F*.

Газ в камеру входит в правую трубу *G* и выходит через трубу *H*. Кислота непрерывно поступает в воронку *K*, затем по трубе *a* посту-



Фиг. 110.

пает в карман *C*. При вращении волчка, в нижней части которого устроено особое приспособление для захватывания кислоты и поднятия ее вверх, кислота распределяется по внутренней периферии волчка и под влиянием центробежной силы выбрасывается из отверстий волчка в форме мельчайших брызг.

Из камеры *A* кислота постоянно выводится через трубу *b*. Расположением (высотой слива) последней устанавливается постоянный уровень кислоты в камере.

Вследствие энергичного распыления кислоты происходит энергичное перемешивание газа и постоянное соприкосновение его с кислотой. В системе Петерсена мы также имеем энергичное перемешивание газа и его соприкосновение с кислотой, что достигается другим устройством (насадкой). Благодаря перемешиванию газа и постоянному его соприкосновению с серной кислотой образуется из 1 куб. м камеры, в которой находится волчок, от 200 до 250 кг серной кислоты (в моногидрате) в сутки.

В трубу *K* постоянно вводят кислоту крепостью около 50° Вё. Из камеры по трубе *b* кислота постоянно выводится. Крепость ее за счет образования H_2SO_4 повышается и достигает $53\text{--}54^{\circ}$ Вё.

В камере вследствие значительной циркуляции серной кислоты происходит энергичное охлаждение газов, которые отдают свое тепло циркулирующей в камере серной кислоте. То тепло, которое выделяется в камере вследствие экзотермичности образования серной кис-



Фиг. 111.

лоты, также поглощается циркулирующей серной кислотой, которая нагревается. Например при входе в камеру с волчком серная кислота имеет температуру 30° ; исходящая из камеры кислота имеет температуру около 50° . Газ с температурой в 65° охлаждается до 45° .

В одной камере емкостью от 14 до 20 куб. м образуется в сутки от 2500 до 4500 кг серной кислоты (в моногидрате).

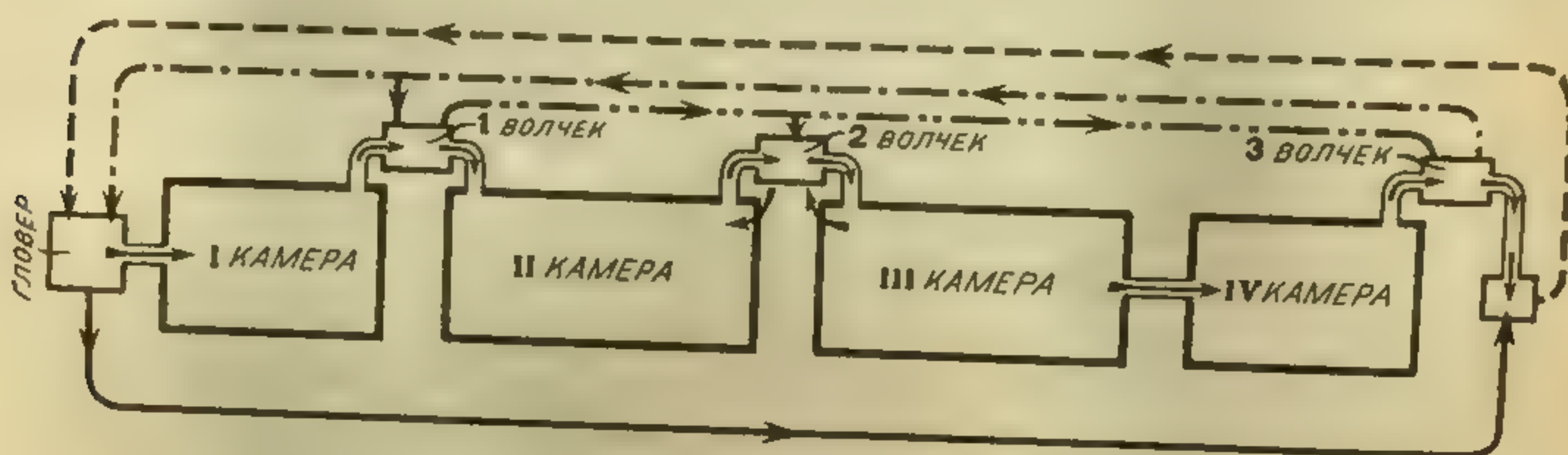
На фиг. 111 дан внешний вид волчка в разобранном виде.

Степень повышения интенсивности камер при установке волчков характеризуется напр. следующими данными одного германского завода. Камерная система, оборудованная обычными прямоугольными камерами и работающая на газе, полученном от обжига цинковой обманки ($4\text{--}7\%$ SO_2), до установки волчков давала из 1 куб. м объема камер 3,67 кг серной кислоты (в моногидрате) в сутки. После установки камеры с волчком между первой и второй камерами, интенсив-

ность камер повысилась до 4,42 кг. После установки второго волчка между второй и третьей камерой интенсивность поднялась еще и составляла 5,22 кг.

Следует еще заметить, что волчки с успехом заменяют как башни Гей-Люссака, так и являются денитраторами, т. е. исполняют функции башен Гловера, снабжая камеры окислами азота разлагая нитрозу.

При установке волчков между камерами естественно увеличивается продуктивность всей системы, что заставляет в цикл вводить большее количество окислов азота. Это обстоятельство заставляет применять большей емкости башни Гей-Люссака для обратного улавливания окислов азота. Вместо увеличения числа башен Гей-Люссака устанавливают между последней камерой и первой башней Гей-Люссака камеру с волчком, в которой совершается процесс образования нитрозы.



Фиг. 112.

Для денитрации нитрозы нередко ее вводят в камеру с волчком, находящуюся в начале системы (напр. между первой и второй камерами).

Волчки Келлера установлены и на сернокислотных заводах СССР. Схема установки дана на фиг. 112. Система состоит из четырех камер шириною в 6 м и высотой в 8 м. Объем всех четырех камер составляет 3360 куб. м.

Камеры с волчками расположены между первой и второй, между второй и третьей и наконец между четвертой камерой и башней Гей-Люссака. Следовательно последний волчок исполняет роль башни Гей-Люссака. Первый волчок работает как денитратор. В него подается нитроза из III волчка. Башня Гловера замкнута в цикл с башней Гей-Люссака. Часть нитрозы из III волчка подается также и на башню Гловера. Почти полностью (или частично) денитрированная нитроза из I волчка подается во II волчок и в III (для образования нитрозы). Кислота из II волчка подается во вторую камеру. Данные работы сгруппированы в нижеследующей таблице.

Данные для волчков I и III — средние из семи определений, а для волчка II — средние из пяти определений.

№№ волчков	t° газа		Кислота входящая			Кислота выходящая		
	Вход.	Выход.	°Be	t°	% N ₂ O ₃	°Be	t°	% N ₂ O ₃
I волчок	73	56	58,8	45	0,47	58,2	56	0,081
II	77	62	57,7	54	0,078	56,5	62	0,045
III	35	46	58,2	54	0,081	58,1	49	0,270

Рассматривая эту таблицу, мы видим, что температура газов в камере II волчка выше, чем в камере I волчка. Это объясняется более интенсивной работой второй камеры, ибо вторая камера усиленно снабжается окислами азота из первой камеры с волчком, благодаря чему во второй камере происходит усиленное образование серной кислоты и выделение тепла. Установка волчка I, выполняющего работу денитратора, понизила расход азотной кислоты на 37%,^о. Производительность одного куб. м объема волчка для данной системы составляла около 155 кг серной кислоты (в моногидрате) в сутки.

Следует заметить, что установка, состоящая только из маленьких камер с волчками, не может быть эксплуатируема. В этом случае чрезвычайно сильно возрастает расход азотной кислоты. Объясняется это недостатком времени, необходимого для окисления NO. В камерах большого объема газ находится достаточно долго, и NO успевает окислиться до N₂O₃.

Следует заметить, что волчки Келлера не оправдали возложенных на них надежд. При сооружении новых сернокислотных установок чаще строят системы Петерсена, Шмиделя и Кленке, Милльс-Пакарда или новые установки с распылителями Мартена (см. ниже).

Концентрирование серной кислоты.

Полученная в камерах серная кислота имеет крепость от 52 до 55° Be, т. е. содержит от 65,6 до 70% H₂SO₄. Остальное, если не считать примесей, целиком приходится на воду.

Содержание в камерной серной кислоте столь значительного процента воды не позволяет применять ее для некоторых процессов. Камерная серная кислота находит непосредственное применение лишь для некоторых производств: суперфосфата, медного и железного купоросов, сернокислого глинозема, применяется в текстильной промышленности и пр. Некоторые производства требуют более крепкой серной кислоты — в 60° Be (78% H₂SO₄), а иногда и в 65,7 — 65,9° Be (94 — 97% H₂SO₄). Серная кислота, содержащая 94 — 97% H₂SO₄, носит название „купоросного масла“ и готовится концентрирова-

нием (упариванием) камерной серной кислоты или же непосредственно контактным способом (см. ниже).

100%-ная серная кислота (моногидрат) начинает закипать при 290° . При этой температуре начинает выделяться SO_3 , и температура поднимается до 338° . При этой последней температуре начинается перегонка серной кислоты при постоянной температуре, и перегоняется жидкость, содержащая 98,5% H_2SO_4 и 1,5% H_2O .

При нагревании кислоты до температуры свыше 338° снова выделяется SO_3 , а при 440° кислота целиком разлагается на SO_2 , O и H_2O .

Если подвергнуть нагреванию слабую (напр. камерную) серную кислоту, то сперва, до достижения ею крепости в 70% H_2SO_4 , будет перегоняться чистая вода. Правда пары воды механически будут увлекать незначительное количество серной кислоты. При дальнейшем нагревании начинает перегоняться смесь $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; при температуре в 338° начинает перегоняться серная кислота, содержащая 98,5% H_2SO_4 .

В нижепомещенной таблице даны точки кипения серной кислоты различной крепости.

Содержание H_2SO_4 в % в концентри- руемой кислоте	t° кипения	Содержание H_2SO_4 в % в концентри- руемой кислоте	t° кипения	Содержание H_2SO_4 в парах в % (полученная кис- лота)
30	101°	70	169°	0,5
50	124°	90	$218,5^{\circ}$	18
62,5	147°	93	$281,5^{\circ}$	39,5
67,5	161°	94	$288,5^{\circ}$	46,0
—	—	95	$295,0^{\circ}$	53,0
—	—	98,5	$336,0^{\circ}$	98,5

Чем концентрированнее мы стремимся получить серную кислоту при выпаривании из нее воды, тем крепче мы получим так называемый „отгон“, т. е. сконденсировавшиеся продукты перегонки (пары).

При концентрации серной кислоты мы можем получить кислоту с максимальным содержанием H_2SO_4 в 98,5%. Кислоту более крепкую упариванием получить невозможно, что объясняется наименьшей упругостью паров 98,5%-ной серной кислоты.

При концентрации серной кислоты тепло расходуется на:

- 1) нагревание серной кислоты до t° концентрации (т. е. примерно до 300°);
- 2) выделение воды из кислоты (теплота, обратная теплоте растворения);
- 3) на испарение воды (т. е. скрытая теплота парообразования воды).

При концентрировании серной кислоты, при начальной ее крепости в 52° Вё ($65,6\%$ H_2SO_4), до кислоты крепостью в $65,6^{\circ}$ Вё (93% H_2SO_4), требуется на 1 кг исходной кислоты около 270 cal. Теплотворная способность топлива (кокса) равна 7 000 cal. Следовательно при расходе 270 cal необходимо сжечь $270 : 7\,000 \approx 0,04$ кг, что составляет $5,8\%$ от веса купоросного масла. На практике при применении аппаратов, где продукты горения генераторного газа, полученного например из кокса, действуют непосредственно на концентрируемую кислоту (например в аппаратах Кесслера и Гайяра), расход кокса больше и составляет около $8-10\%$ от веса купоросного масла. Это объясняется потерей тепла в генераторе (около $20-30\%$ от всего расхода тепла), лучеиспусканием аппарата для концентрирования, потерей тепла с исходящими газами, горячим купоросным маслом и другими потерями.

В башне Гловера, как мы видели выше, получается так называемая гловерная кислота в 60° Вё. Эта кислота при отсутствии электрических пыльных камер сильно загрязнена железом, мышьяком, селеном и пр. и идет для фабрикации сульфата, азотной кислоты из селитры и некоторых др. продуктов. Нахождение в гловерной кислоте указанных примесей не позволяет ею пользоваться для некоторых производств.

Для получения более чистой серной кислоты в 60° Вё камерную серную кислоту упаривают в свинцовых противнях или так называемых „чренах“, обогреваемых теплом газов колчеданных печей (для крупного колчедана), или же пользуются специальными топками.

Более крепкая серная кислота (купоросное масло) не может быть изготовлена упариванием камерной серной кислоты в свинцовых противнях, ибо крепкая серная кислота (выше 61° Вё) при температуре упаривания (около 171°) разрушает свинец с образованием PbSO_4 . Поэтому для упаривания [кислоты до $65,8^{\circ}$ Вё пользуются сосудами из кислотоупорного чугуна, фарфора, кварца или же пользуются аппаратами, смонтированными из кислотоупорных камней (лавы).

В прежнее время для концентрации серной кислоты применяли стеклянные баллоны, которые нагревались с серной кислотой на песчаных банях. Неудобство этих баллонов вследствие их частого лопания и малой производительности отдельного баллона было причиной замены этих баллонов сосудами из платины, позволяющими вести концентрацию кислоты непрерывно. Аппараты из платины применялись в практике производства серной кислоты довольно долгое время. Однако высокая стоимость платины и ее водства серной кислоты довольно долгое время разрушаемость под влиянием горячей концентрированной серной кислоты, в особенности если она содержит окислы азота, побудили отказаться от платиновых аппаратов, заменив их аппаратами из кислотоупорного чугуна, кварца, фарфора или лучше всего аппаратами из кислотоупорных камней (лавы).

Каскадные аппараты. В настоящее время имеют некоторое распространение аппараты Негрие (Negrier), состоящие из ряда или из двух параллельных рядов террасообразно

расположенных чашек из кислотоупорного чугуна, фарфора или лучше всего из кварца. Такая кварцевая чашка изображена на фиг. 113. Применяют как круглые, так и прямоугольные сосуды, которые располагают, как это указано на фиг. 114. В нижней части аппарата имеется топка *b* (фиг. 115); продукты горения подогревают сперва низшую чашку, затем следующую высшую *a, a*, поднимаясь снизу вверх. Кислота движется

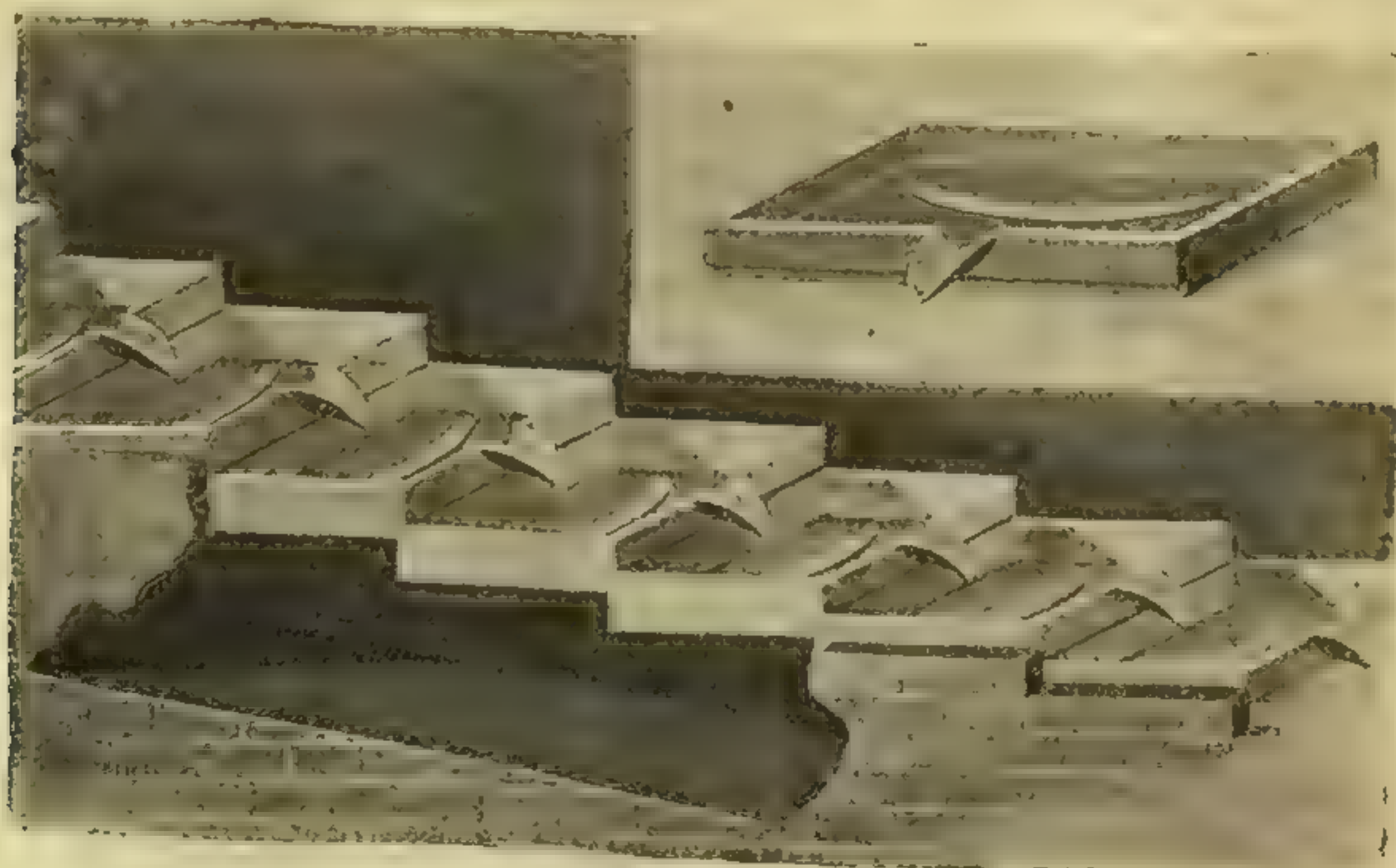


Фиг. 113.

в обратном направлении: она непрерывно поступает в верхнюю чашку и само-теком через носики переходит в следующую — ниже лежащую и т. д. Следовательно в аппаратах Негрие применяется принцип противотока: наиболее горячий газ подогревает и упаривает наиболее горячую и наиболее концентрированную серную кислоту, и наоборот более или менее охлажденные продукты горения подогревают поступающую в чашки холодную кислоту.

Пары серной кислоты и воды по трубе *c* поступают в коксовый конденсатор. Кислота в чашки поступает из свинцовых чренов, где предварительно упаривается до 60 — 61° Вё.

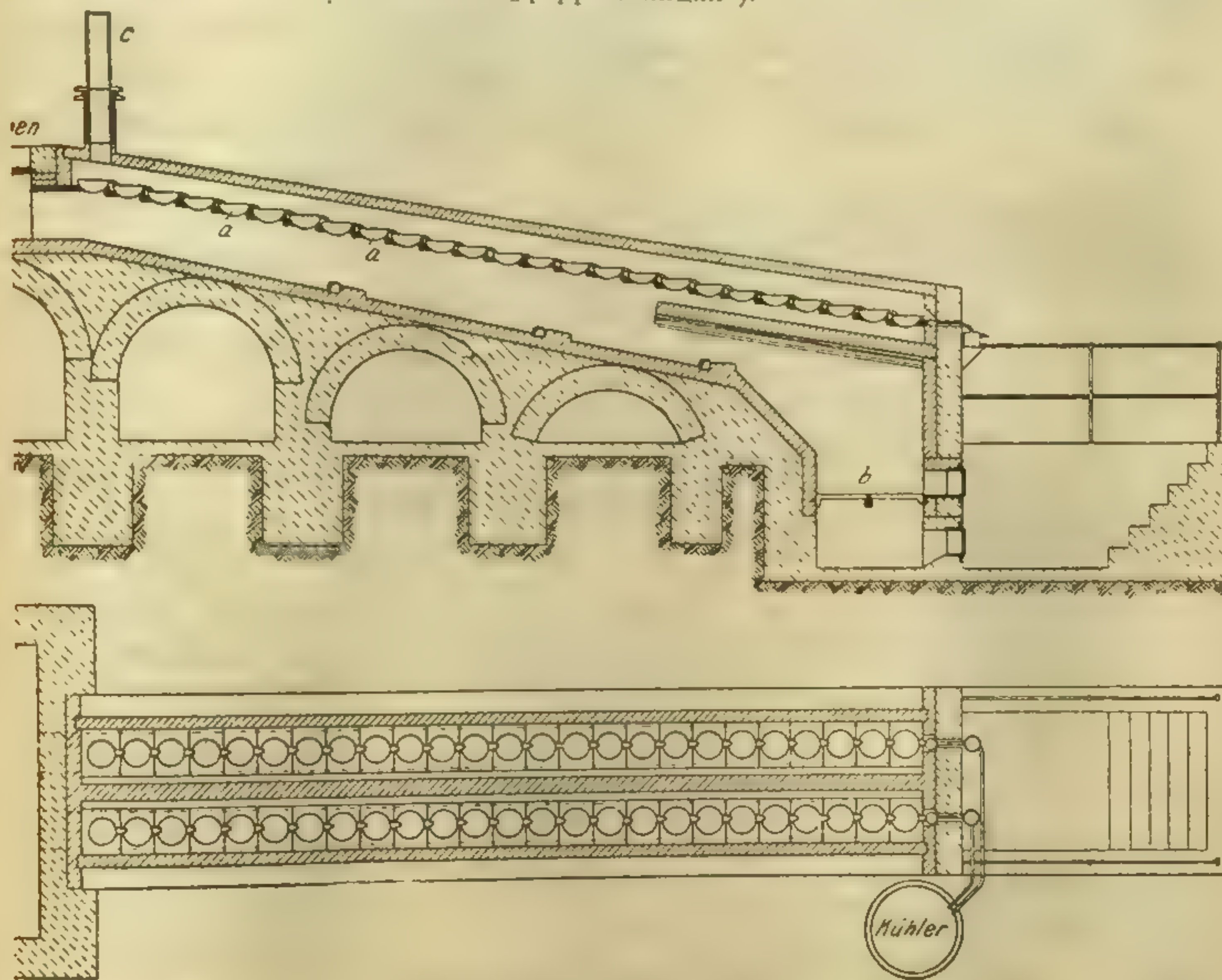
В одном аппарате Негрие с 10 кварцевыми чашками диаметром в 300 мм, при условии предварительной упарки серной кислоты в свинцовых чренах до 69° Вё, при



Фиг. 114.

температуре кислоты в 170°, непосредственно поступающей из свинцовых чренов, в течение суток можно получить до 3,5 т серной кислоты, содержащей 93 — 95% H_2SO_4 .

Для концентрации камерной серной кислоты иногда применяются сосуды из кислотоупорного чугуна, также расположенные каскадом. Аппарат состоит из 2 или 3 таких сосудов прямоугольной формы с площадью основания каждого $0,39 \times 0,9$ м и высотой в 0,36 м (фиг. 116). Вследствие разъедающего действия слабой серной кислоты на чугун в сосуды поступает кислота, предварительно упаренная до 61°Вé в свинцовых чренах с температурой в 170° . Сосуды отливаются из чугуна, содержащего марганец или же силиций (этот чугун носит название „ферро-силиций“).



Фиг. 115.

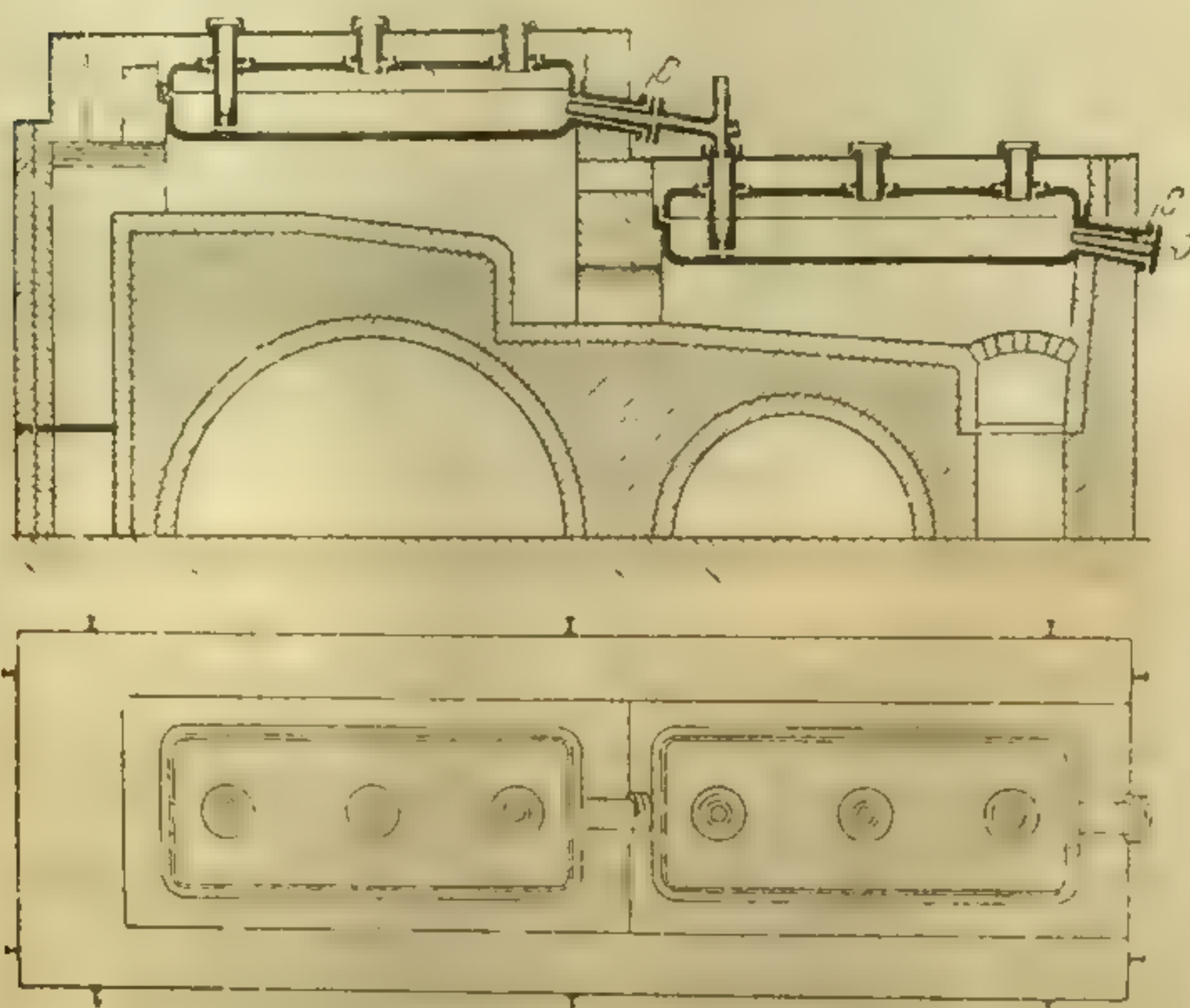
В последнее время с успехом применяют чаши из кислотоупорных сплавов, которые за границей выпускают разнообразных марок (Esilid, Thermosilid, Acidur, Vegucid, Antacid, Tantiron и пр.). Содержание Si в чугуне достигает 15 — 18%.

В таком аппарате, состоящем из трех чугунных чаш, в течение суток можно получить до 16 т купоросного масла. Неудобство этих аппаратов заключается, во-первых, в разрушаемости чугуна, причем наблюдается переход железа и углерода чугуна в концентрируемое купоросное масло, что в значительной мере загрязняет его, и, во-вторых, в необходимости через каждые 10—12 суток останавливать аппарат на чистку.

Аппараты Кесслера. Наиболее употребительными и наиболее совершенными являются аппараты Кесслера и Гайяра, в которых концентрация серной кислоты совершается непосредственным действием горячих продуктов горения генераторного газа или нефти. На фиг. 117 изображен продольный, а на фиг. 118 — поперечный разрез аппарата Кесслера (Kessler). Описываемый аппарат состоит из двух

главнейших частей: собственно самого аппарата для концентрации серной кислоты и генераторного газа или нефтяной топки. Аппарат состоит из рекуператора *A* и сатуратора *B*. Весь аппарат монтируется из кислотоупорного материала; обычно применяют застывшую лаву, залежи которой находятся во Франции (Вольвик)¹, а также и у нас в СССР (Кавказ)².

Аппарат снаружи опаян толстым (8—10 мм) свинцом. Камерная серная кислота, предназначенная для концентрации, поступает в отверстие *C*, находящееся в крышке рекуператора *A*. Последний пред-



Фиг. 116.

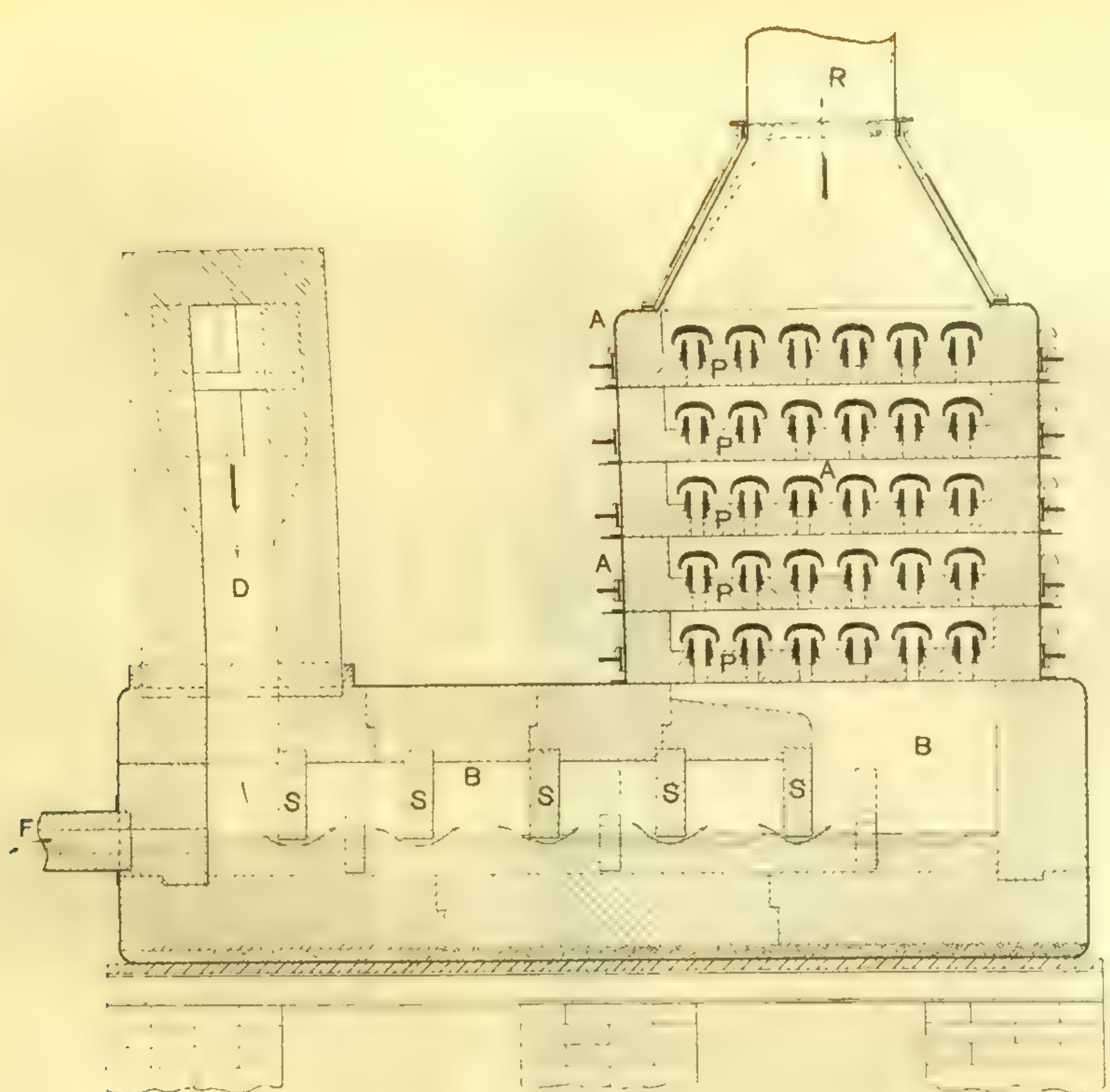
ставляет собою колонну, в сечении квадратную, с 6 (реже с пятью) горизонтальными полками *P*, *P*. Полки представляют собой довольно толстые плиты с овальными отверстиями, перекрытыми фарфоровыми колпачками с зазубренными краями. Такая плита с колпачками показана отдельно на фиг. 119. Через эти перекрытые колпачками отверстия про-

ходят горячие продукты горения генераторного газа или нефти. Кислота, поступившая на верхнюю полку рекуператора *A*, стекает на ниже лежащую через особые отверстия (по одному) на полке. На последней всегда находится некоторый, небольшой высоты, слой серной кислоты, через которую у колпачков пробулькивает горячий газ. С самой нижней полки рекуператора кислота поступает в сатуратор *B*, разделенный поперечными вертикальными перегородками *S*, не доходящими до дна его.

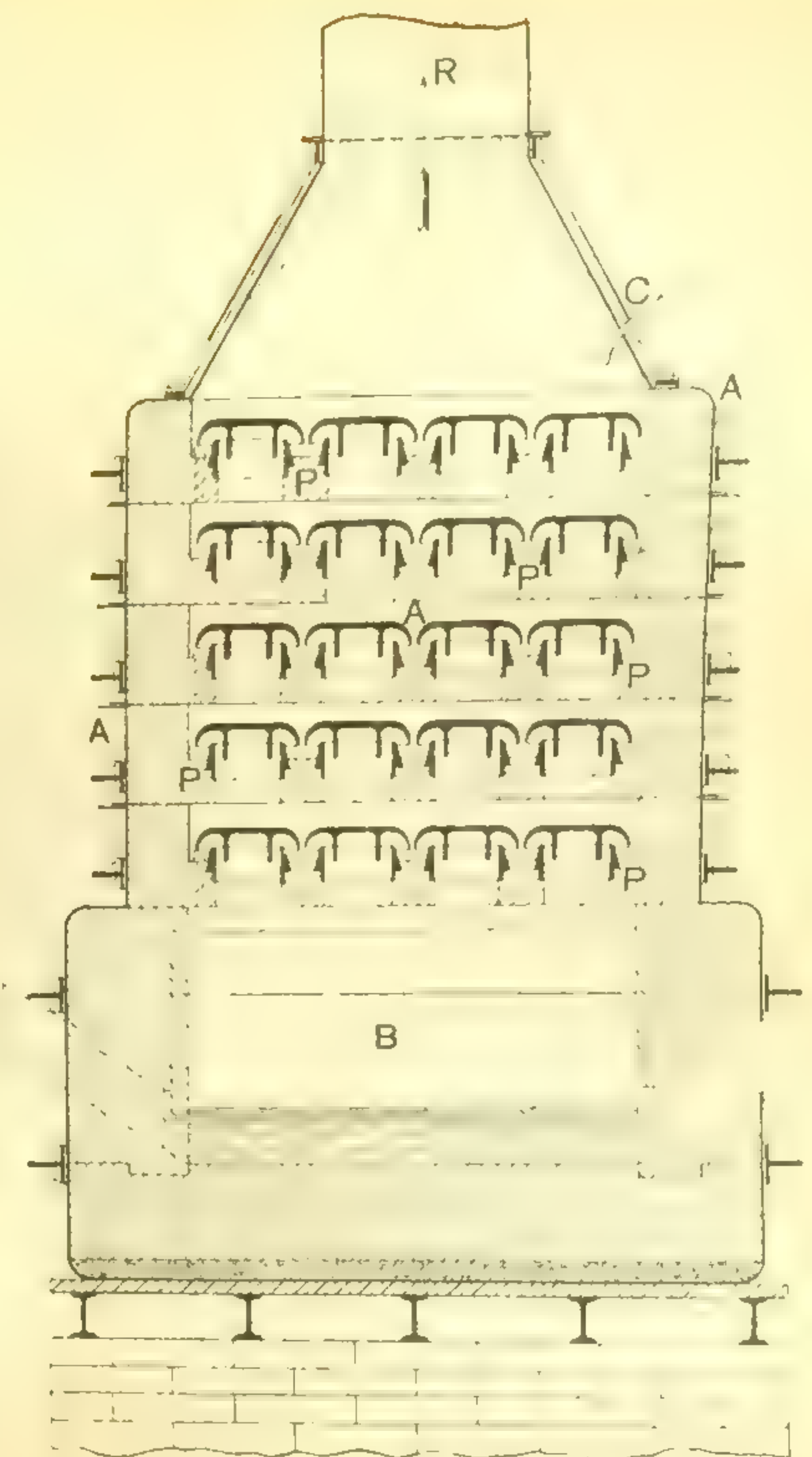
Уровень кислоты в сатураторе держат на несколько миллиметров ниже этих перегородок: таким образом между слоем кислоты и

¹ В окрестностях деревни Вольвик (Volvic), находящейся в центре Франции (департамент Риу-Ле-Доте). Отсюда и лавы носят название вольвикской.

² Залежи кислотоупорной лавы, которая носит название андезита, находится на Кавказе, вблизи Владикавказа (Аршанские каменоломни и др.).



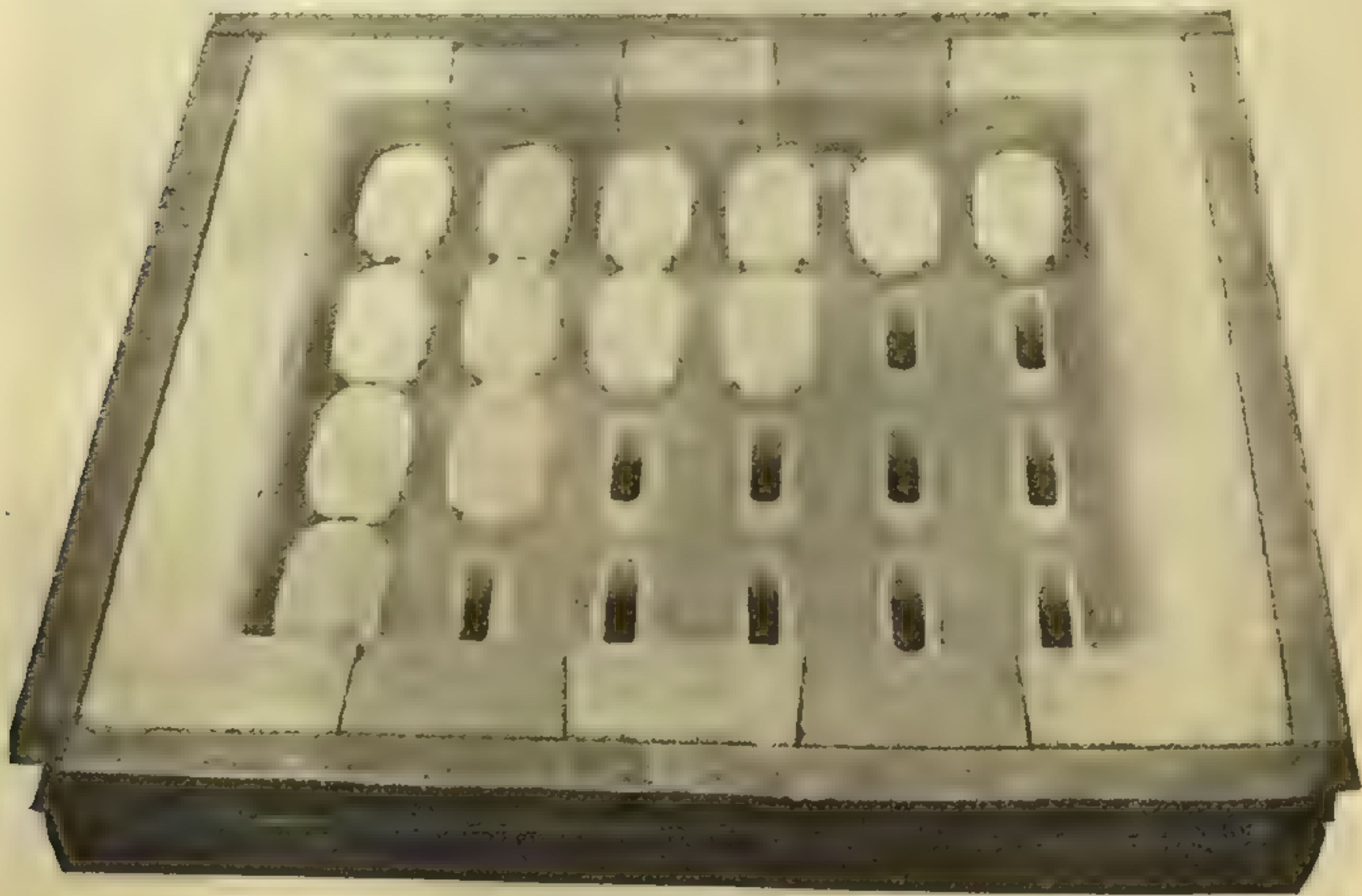
Фиг. 117.



Фиг. 118.

нижней частью перегородок образуется щель, через которую проходят продукты горения (над концентрируемой кислотой).

Горячие продукты горения (из генератора или же из нефтяной топки), имея температуру в $850—950^{\circ}$, поступают в канал *D* и проходят над слоем кислоты. Далее продукты горения поступают в рекуператор *A*, где проходят через отверстия с колпачками. Концентрированная горячая серная кислота (купоросное масло) стекает через сосок *F* с целью охлаждения в холодильник, откуда поступает в сборники для хранения и последующей разливки в стеклянные бутылки, железные бочки или же цистерны.



Фиг. 119.

В аппарате Кесслера горячие продукты горения непосредственно соприкасаются с концентрируемой серной кислотой. Движение продуктов горения и серной кислоты, подлежащей концентрации, происходит по принципу противотока: слабая серная кислота встречает наименее горячие продукты горения в рекуператоре, и наоборот — горячие продукты горения в сатураторе встречают на своем пути достаточно концентрированную серную кислоту.

Отработанные продукты горения вместе с парами воды, выделяющейся из серной кислоты при концентрации ее, уходят в трубу *R*, а затем в конденсатор для улавливания увлекаемой парами воды и газами — серной кислоты. Конденсатор представляет собою деревянный, замкнутый, изнутри опаянный свинцом ящик, в котором нахо-

При правильной работе аппарата Кесслера мы имеем следующую картину температур, крепостей кислот, разрежений и пр. в системе:

При эксплуатации аппаратов Кесслера в них удается получить до 83—87% купоросного масла от количества моногидрата серной кислоты, введенной в аппарат. От 10 до 16% в форме слабой кислоты улавливается в конденсаторе. При недостаточном объеме последнего часть кислоты в туманообразной форме выходит в атмосферу. Незначительное количество (до 0,5% от моногидрата серной кислоты, находящейся в купоросном масле) теряется безвозвратно вследствие разложения молекул H_2SO_4 . В аппарате Кесслера полезно используется около 60—65% тепла, введенного в генератор в форме кокса.

В аппарате Гильхриста башня-концентратор обычно заполняется цилиндрами или кирпичом с проходами для газа и кислоты.

134

В аппарате Гильхриста 0,556 т кокса испаряют из кислоты 1 т воды. Расход топлива (кокса) при начальной крепости кислоты в 70% H_2SO_4 и при крепости купоросного масла в 93,8% H_2SO_4 составляет 12% от веса купоросного масла.

В Норвегии для концентрации серной кислоты с успехом применяют горячие газы, выходящие из дуговых электрических печей для окисления воздуха в NO .

Вместо коксовых конденсаторов, в последнее время с успехом применяют электрические конденсаторы, сконструированные по принципу электрических пыльных камер Коттрелля (см. ниже).

Для получения горячих газов (продуктов горения топлива), как было указано выше, применяют генераторы для твердого топлива или же пользуются нефтью, которую сжигают в особых топках. В генераторах необходимо получить газы, не содержащие смолистых веществ, ибо в противном случае такие газы будут загрязнять концентрируемую серную кислоту. Из твердого топлива, дающего чистый генераторный газ, оказался пригодным только кокс.

Работа на газе, полученном из антрацита, также дает несколько загрязненную кислоту. Дрова, каменный уголь и торф совершенно непригодны для получения генераторного газа, необходимого для концентрации серной кислоты, так как получаемое купоросное масло имеет грязновато-бурый, а иногда и черный цвет от присутствия в нем обуглившихся органических веществ.

Продукты горения нефти дают купоросное масло высокой чистоты, а поэтому нефть нередко применяется для концентрации серной кислоты в аппаратах Кесслера.

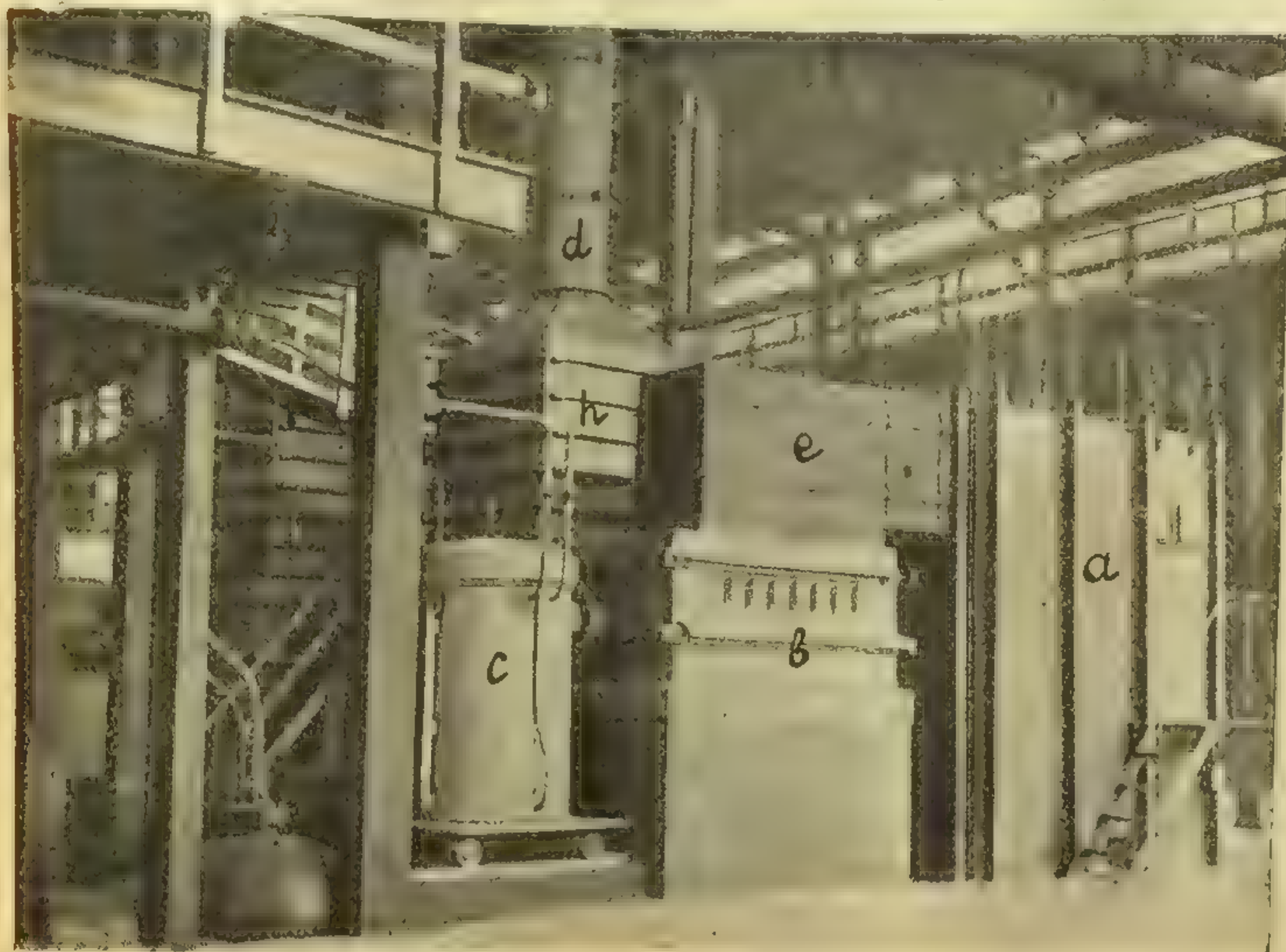
В описанном аппарате в течение суток можно получить до 15 т купоросного масла, содержащего 93 — 95% H_2SO_4 при начальной крепости поступающей кислоты в 51 — 52° Be (64 — 65,5% H_2SO_4), т. е. в этом случае из камерной серной кислоты испаряется $95 - 64 = 31\%$ воды.

Расход топлива (каменноугольного кокса) составляет около 10% от веса полученного купоросного масла.

На фиг. 120 изображен внешний вид аппарата Кесслера и генератора для получения газа из кокса. С правой стороны находится генератор *a*, от которого идет канал *e* в сатуратор *b*; *h* — рекуператор и *c* — холодильник для кислоты. Из пирамидальной крышки рекуператора *h* идет вертикальная труба *d* для вывода отработанных продуктов горения, паров воды и серной кислоты в конденсатор, который на фотографии отсутствует, также как и вентилятор.

Аппарат Гайяра. С большим успехом для концентрации серной кислоты применяют аппараты Гайяра (Gaillard), которые работают по принципу аппаратов Кесслера, т. е. концентрируемая кислота непосредственно соприкасается с горячими продуктами горения топлива (генераторного газа или нефти). Установка Гайяра, состоящая из двух

совершенно одинаковых аппаратов, изображена на фиг. 121. В генераторе (1) из кокса получают генераторный газ, который сгорает в канале, соединяющем генератор с концентрационной башней (2). Последняя сделана из кислотоупорных камней (из вольвикской лавы или андезита) и представляет собою полую цилиндрическую башню, в верхней части которой в крышку вставлены пульверизаторы для



Фиг. 120.

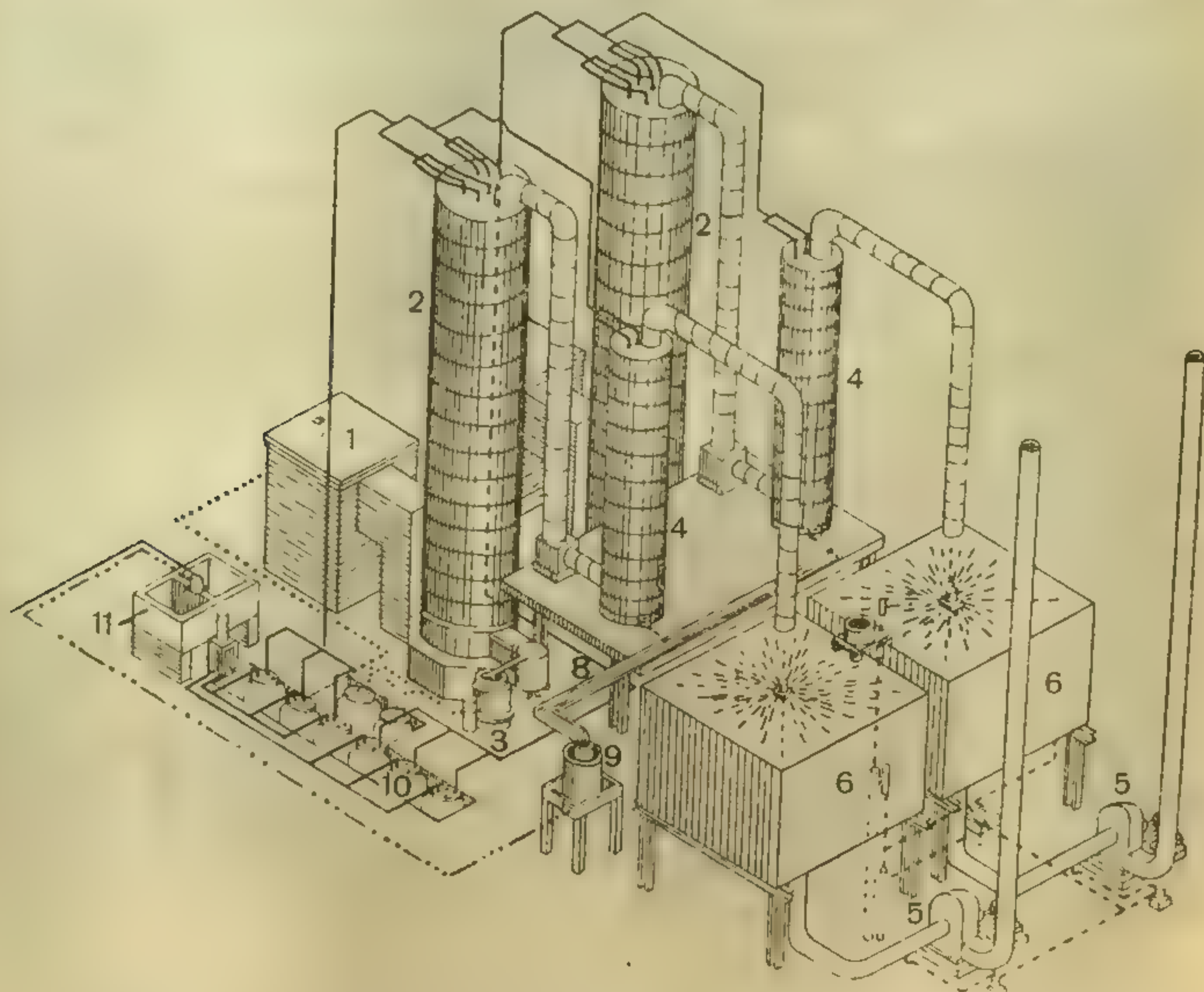
распыления концентрируемой кислоты. Эти пульверизаторы по устройству напоминают пульверизаторы для снабжения (распыления) воды в свинцовые камеры (см. выше, стр. 161).

В башне (2) (концентратор) концентрируемая слабая (например камерная или 60-градусная) кислота в форме мельчайших брызг (пыли) из пульверизаторов проходит башню сверху вниз и на пути встречает горячие продукты горения, идущие в обратном направлении, т. е. снизу вверх.

Сконцентрированная кислота (купоросное масло) вытекает в холодильник (3), где охлаждается, затем поступает в монтежу, которыми перекачивается на склад.

Из башни (2) уже несколько охлажденные продукты горения топлива вместе с парами воды и серной кислоты поступают во вторую башню (4) (рекуператор) меньших размеров (газ входит снизу). В башню

также сверху пульверизируется серная кислота, которая в башне (4) концентрируется и с температурой около 125° вытекает из башни в жолоб (8), затем в холодильник (9), откуда по трубе (эта труба изображена пунктиром — линия и три точки) попадает в резервуар (11). В этот же резервуар подается кислота, подлежащая концентрации. Из резервуара кислота при помощи монтежю (10) подается на верх башен (2) и (4) в пульверизаторы, вделанные в крышки башен.



Фиг. 121.

Из башни (4) продукты горения топлива и пары воды поступают в коксовый конденсатор (6), а из него — в вентилятор (5).

Коксовый конденсатор имеет такое же устройство, как и конденсатор, применяемый в аппаратах Кесслера.

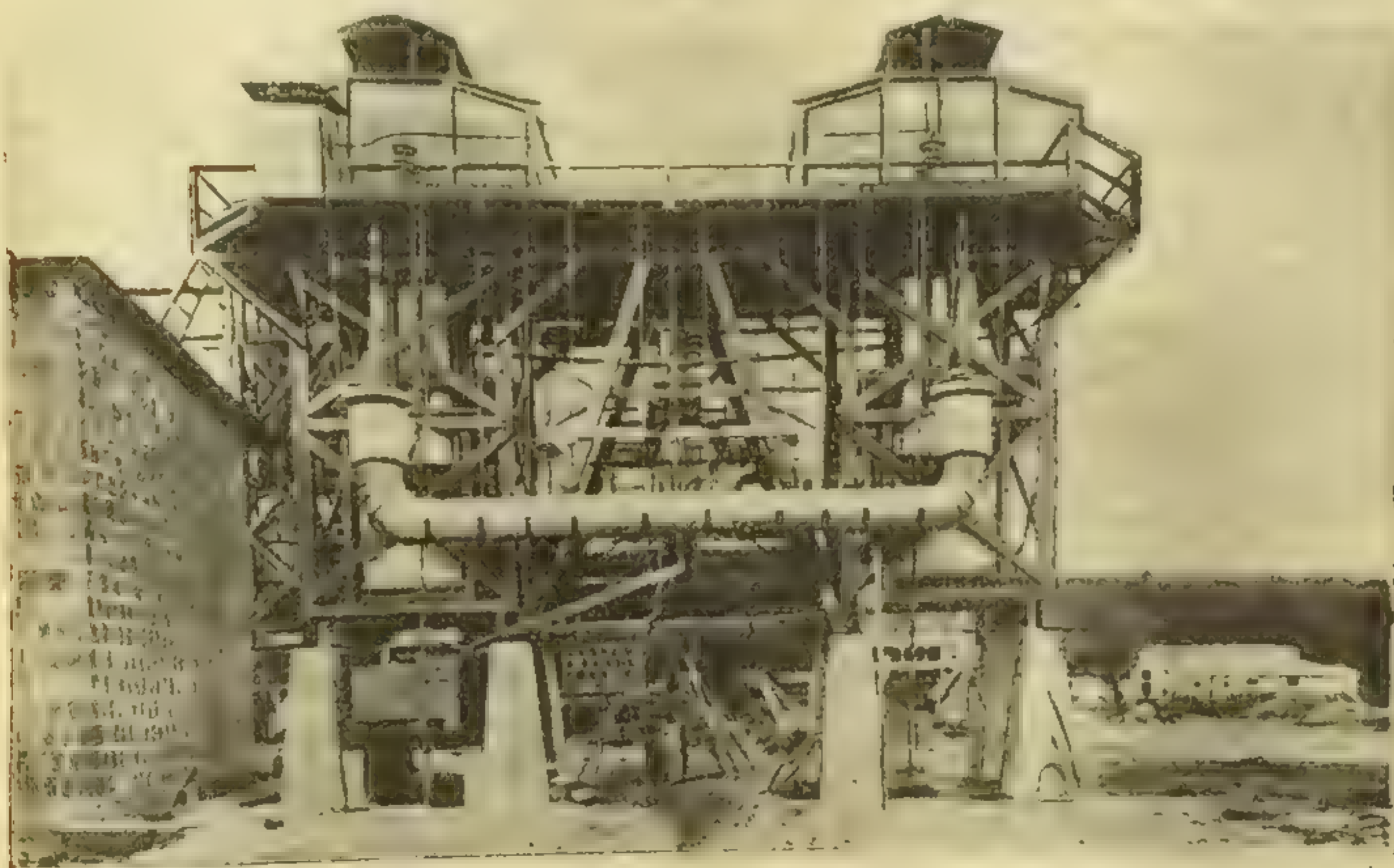
В крышку первой высокой башни (концентратора), которая имеет высоту около 16 м (при диаметре ее в 2,6 м), вставляют обычно от 4 до 10 пульверизаторов; в рекуператор — от 2 до 6 пульверизаторов.

Производительность аппаратов Гайяра высока и достигает при первоначальной крепости кислоты с 65% H_2SO_4 50 т в сутки.

Потеря кислоты в аппарате Гайяра не превышает 2% . В конденсаторе получается от всей полученной кислоты от 4 до $6,5\%$. Эта слабая кислота (отгон) содержит $32—57\%$ H_2SO_4 (что соответствует $28—46^{\circ}$ Вé).

Расход топлива (кокса) составляет 8—11% от веса купоросного масла (93—94% H_2SO_4) при крепости концентрируемой кислоты в 52° Вé (65,6% H_2SO_4).

Электрические конденсаторы. Как было указано выше, вместо коксовых конденсаторов, применяемых в установках для концентрации серной кислоты для улавливания паров серной кислоты, с успехом применяют электрические камеры, сконструированные по принципу электрических пыльных камер Коттрелля.



Фиг. 122.

Электрические конденсаторы по своему устройству совершенно аналогичны электрическим камерам, применяемым для улавливания мышьяка из газов колчеданных печей в контактном процессе производства серной кислоты (см. ниже). Камеры монтируют из свинца и делают их не только с пластинчатыми электродами, но и применяют трубчатые камеры. В последнее время свинец с успехом заменяют ферро-силицием, а камеры монтируют из кислотоупорного материала.

Улавливание паров в электрических камерах весьма совершенно. Кислота, получаемая в них (т. е. отгон), в зависимости от конструкции аппарата для концентрации и крепости концентрируемой кислоты и полученного купоросного масла варьирует в пределах от 16 до 35 Вé, т. е. отгон получается более слабый, чем в коксовых конденсаторах. Это объясняется полным улавливанием паров воды, которые в коксовых конденсаторах все же проскакивают, частично увлекаемая и SO_3 .

Электрические камеры для улавливания отгона работают при t° около $120—200^\circ$ и потребляют незначительное число киловатт-часов энергии.

Внешний вид электрического уловителя для отгона одного американского завода изображен на фиг. 122.

Скорость газа, проходящего через камеру, составляет $0,9—1$ м в сек. Газ находится в камере около 10 сек. При концентрации 67%-ной серной кислоты в количестве 400 т в сутки до купоросного масла (93% H_2SO_4) в электрической камере улавливалось около 30 т серной кислоты (51% H_2SO_4). Потеря кислоты в атмосферу составляла около 1% от веса отгона.

Производство серной кислоты контактным способом.

При соприкосновении смеси горячих газов, состоящей из воздуха (или кислорода) и серного ангидрида, с некоторыми твердыми телами (например платиной, окисями железа и ванадия и некоторыми другими), которые являются катализаторами, при определенной температуре происходит реакция образования серного ангидрида: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$. Эта реакция гетерогенного катализа имеет широкое применение в практике производства крепкой и дымящей серной кислоты, носящей в торговле название олеума.

Если образующийся при указанной реакции серный ангидрид пропустить над водой или через воду, то получится серная кислота ($SO_3 + H_2O = H_2SO_4$). В зависимости от количества пропущенного серного ангидрида можно получить серную кислоту различной крепости, вплоть до моногидрата, т. е. 100%-ной серной кислоты. При дальнейшем насыщении моногидрата серным ангидридом, последний растворяется в нем, образуя так называемый олеум, или дымящую серную кислоту, которую можно выразить формулой: $H_2SO_4 + nSO_3$. При $n=1$ получается так называемая пиросерная кислота: $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$, в которой содержится около 45% избыточного SO_3 . Обычно для технических целей изготовляют 20—25%-ный олеум, которым называется продукт, содержащий 20—25% избыточного SO_3 . Дымящую серную кислоту (олеум), содержащую менее 45% избыточного SO_3 , можно рассматривать как смесь моногидрата с пиросерной кислотой.

Дымящая серная кислота до введения в практику контактного способа получалась прокаливанием сернокислой окиси железа: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Полученный SO_3 растворением в воде, или лучше в серной кислоте, превращали в дымящую серную кислоту. Сернокислая окись железа готовилась из природного так называемого купоросного сланца выветриванием и окислением его кислородом

воздуха. Залежи купоросного сланца находились главным образом в Богемии, где это производство достигало в свое время относительно больших размеров.

В 1831 году англичанин Филлипс (Phillipps) предложил изготавливать дымящую серную кислоту, пропуская SO_2 в смеси с воздухом через нагретый платинированный асбест и последующим поглощением образовавшегося SO_3 серной кислотой. Асбест носил роль „носителя“ платины, которая являлась „катализатором“ и в мелко-раздробленном виде наносилась на асбест.

Способ получения дымящей серной кислоты, предложенный Филлипсом, был введен в практику лишь в 1875 году германским химиком Винклером (Winkler), который для получения дымящей серной кислоты пропускал через платинированную пемзу стехиометрическую смесь SO_2 и кислорода, полученную разложением при высокой температуре концентрированной серной кислоты на SO_2 , O_2 и H_2O после удаления из полученной смеси паров воды.

Винклер ошибочно предполагал, что для образования SO_3 необходима смесь SO_2 с кислородом в стехиометрическом соотношении; позднее как самим Винклером, так и некоторыми другими химиками это предположение было опровергнуто, и было установлено, что получение стехиометрической смеси SO_2 и кислорода не только не необходимо, но даже вредно, и что вместо кислорода можно применять атмосферный воздух.

Однако способ Винклера, несмотря на необходимость предварительного получения камерной серной кислоты, последующего ее концентрирования, получения из полученного таким способом купоросного масла и через его разложение при высокой температуре для получения стехиометрической смеси SO_2 и кислорода, все же долгое время имел практическое применение благодаря получению чистой смеси SO_2 и кислорода. Когда была обнаружена ошибка Винклера, все же не могли изготовить серную кислоту при применении упомянутых катализаторов непосредственно из газов колчеданных или серных печей, так как эти газы содержали примеси, отравляющие катализатор, который становился недействительным в смысле окисления SO_2 в SO_3 .

Работами германского инженера Книтча (Knietsch) было установлено, что отравление катализатора (платины) происходит вследствие присутствия в грязных, неочищенных печных газах вредных примесей, как-то: мышьяка, селена, фосфора, ртути и некоторых других веществ, парализующих или, как принято говорить, отравляющих катализатор (платину). Как только Книтч обнаружил эти специфические для катализатора (платины) яды в газах и разработал методы очистки этих газов, так контактный способ получения серной кислоты стал

эксплоатироваться в большом масштабе сперва в Германии на Баденской анилиновой и содовой фабрике (Badische Anilin- und Sodafabrik), затем постепенно был введен и в других странах. В России серная кислота контактным способом непосредственно из газов колчеданных печей стала изготавливаться в 90-х годах прошлого столетия.

В настоящее время в Европе и в Америке около 30% серной кислоты готовится контактным способом.

Преимущество контактного способа перед камерным заключается главным образом в возможности непосредственного получения крепкой серной кислоты (купоросного масла) и дымящей кислоты (олеума). При эксплуатации камерного способа полученная камерная серная кислота путем ее упаривания в вышеописанных концентрационных аппаратах может быть доведена до кислоты, содержащей максимум 98% H_2SO_4 . При дальнейшем нагревании наблюдается перегонка и разложение серной кислоты, а поэтому из камерной кислоты путем концентрации невозможно получить дымящую кислоту. Но, насыщая камерную кислоту (50–52° Bé) серным ангидридом, полученным в контактных установках, можно получить дымящую серную кислоту. Поэтому нередко заводы оборудуют одновременно и камерными и контактными установками.

Теория контактного процесса. Реакция образования серного ангидрида: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ обратима и направление ее зависит от температуры. Эта реакция экзотермическая; выделяющееся тепло составляет 42,2 cal.

Образование и распад SO_3 при взаимодействии SO_2 и O_2 подчиняются закону действия масс, причем равновесие, достигаемое системой, состоящей из SO_2 , O_2 и SO_3 , может быть выражено уравнением:

$$\frac{C^2(SO_2)}{C^2(SO_3)} = \frac{K}{C(O_2)} \quad \text{или} \quad \frac{C(SO_2)}{C(SO_3)} = \sqrt{\frac{K}{C(O_2)}},$$

где $C(SO_3)$ означает концентрацию молекул серного ангидрида, подразумеваемая под этим число частиц SO_3 , находящихся в 1 литре газовой смеси, $C(SO_2)$ — концентрацию сернистого ангидрида и $C(O_2)$ — концентрацию кислорода; K — константа равновесия — коэффициент, изменяющийся с изменением температуры; этот коэффициент находится для данной реакции опытным путем и зависит также от природы веществ.

Приведенное уравнение показывает зависимость между концентрациями реагирующих газов и коэффициентом K . Из уравнения вытекает, что выход SO_3 увеличивается при увеличении концентрации кислорода, а именно при повышении концентрации кислорода в четыре раза выход увеличивается вдвое.

Равновесие зависит от давления, а именно выход SO_3 при увеличении давления увеличивается. На практике однако не применяют повышенное давление, так как достигаемый технический эффект не окупает расходов, связанных с применением аппаратов, работающих под давлением, и аппаратов, необходимых для получения этого давления.

Соединение SO_2 и O_2 с образованием SO_3 может происходить достаточно быстро лишь при высоких температурах ($430—490^\circ$) в присутствии катализатора. Существует температурный интервал, в пределах которого реакция для данного катализатора протекает с наибольшей скоростью и наибольшим выходом серного ангидрида. При температурах, лежащих ниже этого интервала, реакция образования серного ангидрида протекает крайне медленно; при температурах выше этого интервала наблюдается диссоциация SO_3 на первоначальные SO_2 и кислород.

Образование SO_3 в процентах в зависимости от температуры выражено в следующей таблице:

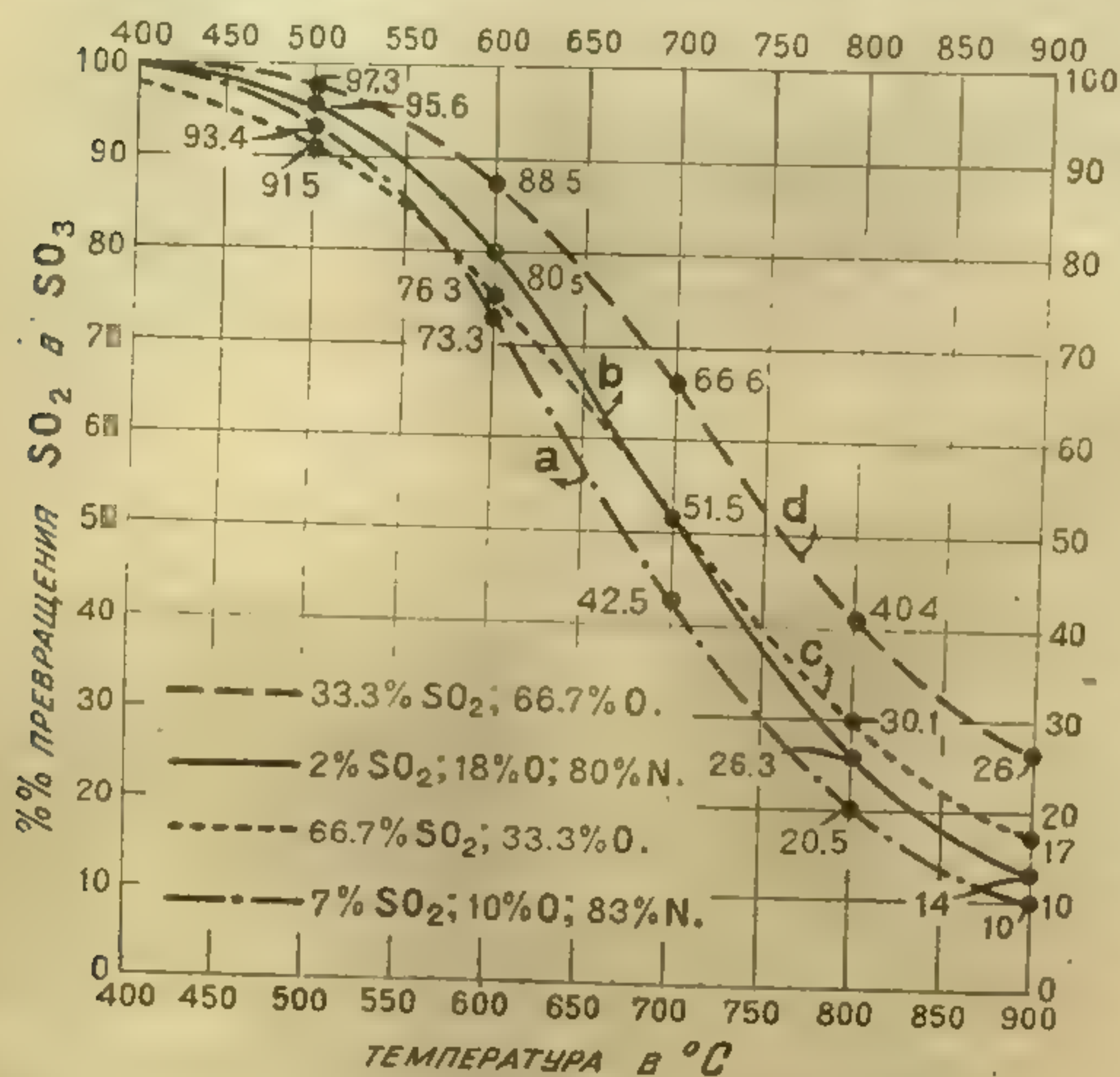
t°	выход SO_3	t°	выход SO_3
430°	98,9 %	560°	83,7 %
470°	93,8 %	640°	60,0 %
490°	91,2 %		

Константа равновесия (K) в вышеприведенной формуле достигает своего максимума при $t^\circ = 430^\circ$; при этом выход SO_3 достигает 98,9%. На практике однако держат температуру несколько выше 430° а именно около 440° с целью увеличить скорость реакции хотя в этом случае несколько уменьшается выход SO_3 (он достигает 96—97%).

При повышении температуры выше 430° выход SO_3 уменьшается, что объясняется диссоциацией SO_3 на SO_2 и кислород. При температуре в 640° выход составляет 60%, а при $900—1000^\circ$ реакция протекает в обратном направлении: $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

На диаграмме (фиг. 123) изображены кривые, показывающие максимальные выхода SO_3 на 100 частей взятого SO_2 при температурном интервале от 400° до 900° для различных газовых смесей. Числа, найденные экспериментальным путем [(Боденштейн (Bodenstein) и Поль (Pohl)], совпадают с числами, вычисленными на основании закона действия масс. На оси ординат отложены выхода в процентах, на оси абсцисс — температуры в градусах Цельсия. Выход почти в 100% показывают три кривые лишь при температуре 400° . При понижении температуры реакция в значительной мере замедляется, но тем не менее и тут возможно достигнуть выхода в 100%. При повышении температуры скорость реакции повышается, но выход

понижается, что видно при взгляде на кривые превращения SO_2 в SO_3 . Таким образом при повышении температуры константа равновесия K понижается. Самая нижняя кривая *a* относится к газам состава в 7 об. процентов SO_2 , 10 об. процентов O и 83 об. процента N ; при таком составе газа и при температуре 400° выход достигает 99,3%, при 500° — 93,4%; при повышении температуры выхода понижаются и при 900° , вследствие диссоциации SO_3 , выход составляет всего лишь 10%. Вторая кривая *c* дана для стехиометрической смеси газа (2 об. SO_2 и 1 об. O) состава: 66,7 об. процентов SO_2 и 33,3 об. процента O . При



Фиг. 123.

такой смеси газов при 400° выход составляет 98,1%, при 500° — 91,5%, при 700° — 51,5%, при 900° — всего лишь 17%. Кривая третья *b* показывает, что избыток кислорода (18 об. O на 2% SO_2) благоприятно влияет на выход. Точно также благоприятное влияние оказывает разбавление газов воздухом (верхняя кривая *d*). В этом последнем случае при 500° выход составляет 97,3%. Разбавление газов

обжигательных печей воздухом выгодно, ибо позволяет вести процесс при более высокой температуре, т. е. скорее. Первая кривая *a* дана для нормального печного газа и колчеданных печей. Следовательно при окислении SO_2 в SO_3 на практике необходимо соблюдать следующие условия: 1) Поддерживать определенную температуру, выгодную как в смысле скорости реакции, так и в смысле выхода. 2) Иметь в газах, содержащих SO_2 , избыток кислорода (воздуха) с целью получения максимальных выходов. 3) Иметь газовую смесь ($\text{SO}_2 + \text{воздух}$), освобожденную очисткой от примесей, являющихся по отношению к данному катализатору «ядами».

В качестве катализаторов, кроме платины, в практике производства серной кислоты применяют также ванадий в форме окиси и соединений и окись железа в форме колчеданных огарков. Однако в этом

последнем случае состояние равновесия наступает лишь при окислении только 65—70% SO_2 в SO_3 , что совершается при температурах в 610—625° SO_2 , оставшийся неокисленным, после удаления из газовой смеси SO_3 превращается в SO_3 с помощью платинового катализатора.

Другие катализаторы, как например окиси кобальта, никеля, меди, хрома и др. металлов, сернокислые соли меди, никеля, марганца, хрома и др. кислородные соединения редких элементов, кислоты вольфрамовая, молибденовая и др., в практике производства серной кислоты не применяются. Лишь в последние годы в качестве катализатора с успехом стал применяться ванадий (в форме соединений), который повидимому в ближайшие годы совершенно вытеснит платину.

Обзор контактных способов. Существующие контактные способы отличаются главным образом методами очистки печных газов от сопровождающих их примесей. Второе отличие заключается в применении тех или иных катализаторов; применяется платина или система с последовательным применением окиси железа и затем платины. Третье отличие — применение тех или иных веществ, являющихся носителями платины. Носителями платины называются вещества, на которые наносится платина в мелкораздробленном состоянии. В качестве „носителей“ применяют: волокнистый асбест, асбестовую ткань в форме редкой сетки, кермические тела и минеральные соли (аморфный сернокислый магний). Приемняемые носители платины должны противостоять действию высокой температуры реакции (от 430 до 480°). Четвертое существенное отличие — методы поглощения (абсорбция) полученного SO_3 . Поглощение SO_3 совершают: 1) проталкиванием газов, содержащих SO_3 , через слой поглощающей кислоты; 2) применяют поверхностное поглощение, т. е. пропускают газы над поверхностью поглощающей кислоты, и 3) поглощение производят в башнях, насаженных кислотоупорным камнем, который орошают поглощающей кислотой, а снизу башни впускают газы, содержащие SO_3 .

В практике сернокислотного производства наибольшее распространение имеют способы¹: 1) Тентелевского химического завода (РСФСР). 2) Баденской анилиновой и содовой фабрики (Badische Anilin- und Sodafabrik — Германия). 3) Геррес-гоффа-Байера (J. H. Herreshoff-Bayer — Германия). 4) Грилло-Шредера (Grillo-Schreder — Германия). 5) Союза мангеймских химических фабрик (Verein chemischer Fabriken in Mannheim — Германия).

Способы 1, 2 и 3 по принципу работы идентичны. В качестве

¹ Описание новейших способов производства (с ванадиевым катализатором), которые в последние годы с успехом применяются в Америке, вследствие отсутствия в литературе соответствующих более или менее точных и подробных сообщений о технологической части этих способов, нами не помещено (см. ниже сравнительную оценку контактных способов).

катализатора во всех этих способах применяют платину, нанесенную на волокнистый асбест. Тепло реакции окисления SO_2 в SO_3 утилизируют для подогрева газа, идущего в контактный аппарат для процесса окисления. Абсорбцию полученного SO_3 производят в аппаратах посредством проталкивания газа через слой поглощающей жидкости или в башнях с насадкой.

В способе Грилло-Шредера в качестве катализатора применяют также платину, нанесенную на „носитель“ — особым способом приготовленный аморфный сернокислый магний. Теплоту реакции окисления SO_2 в SO_3 не утилизируют. Абсорбцию SO_3 осуществляют в аппаратах, построенных по принципу поверхностного поглощения.

В способе Союза мангеймских химических фабрик в качестве катализаторов последовательно применяют окись железа — в форме колчеданных огарков, а затем, после поглощения полученного SO_3 , платину, нанесенную на асбестовую сетку. Абсорбцию SO_3 совершают в башнях, насаженных камнем, орошаемым кислотой.

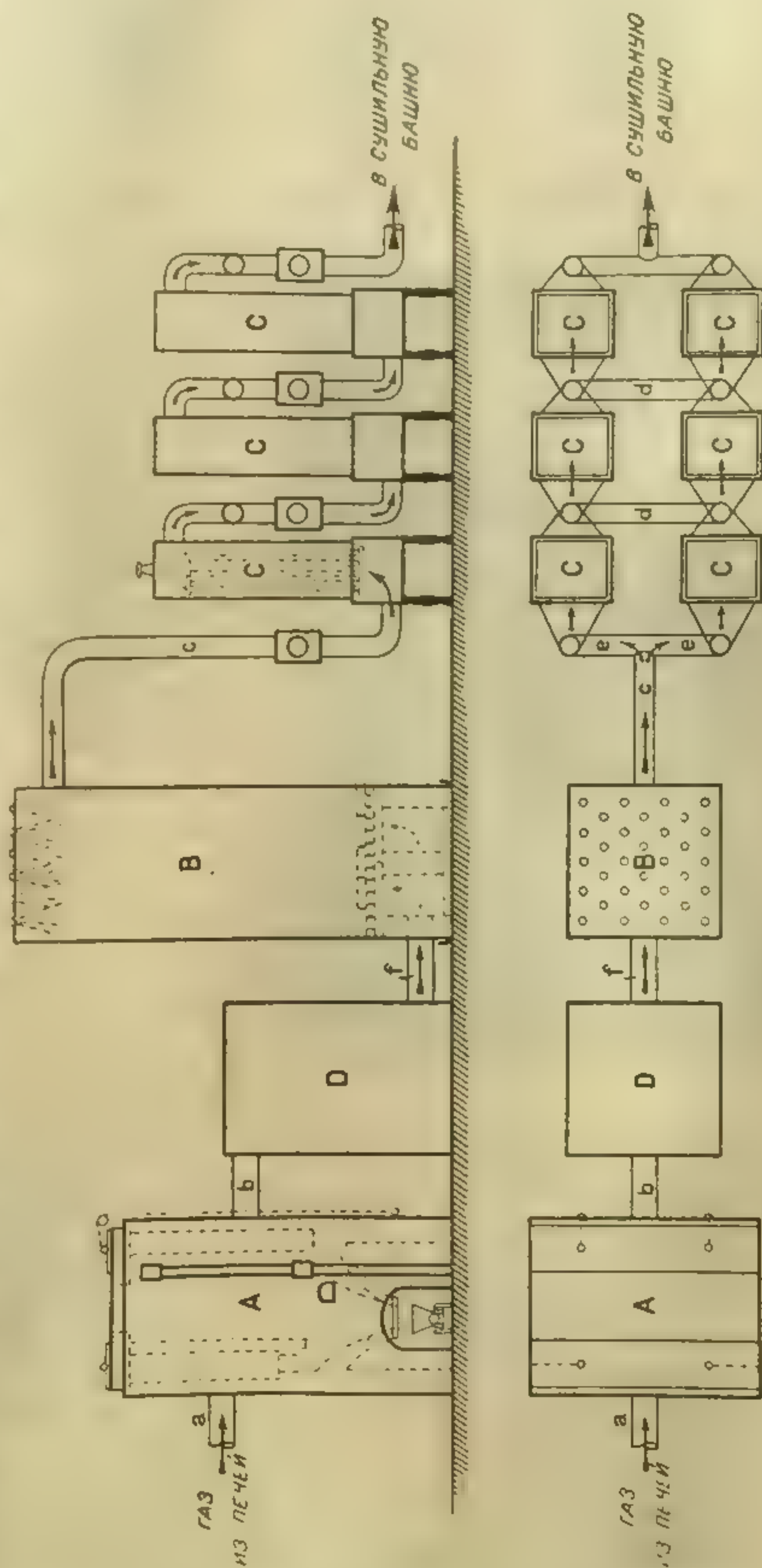
В Америке кроме перечисленных выше пяти способов эксплуатируют способы Монсанто, Сельдона и др., в Германии — Лурги и пр. По принципу работы эти способы не отличаются от первых трех перечисленных выше способов. В способах Монсанто и Сельдона вместо платинового катализатора применяют ванадиевый (см. ниже).

Очистка газов. В последние годы в Западной Европе и в Америке в контактном производстве серной кислоты для очистки газов колчеданных и металлургических печей с успехом стали применять электрическое пылеочистление. Как мы видели выше, в электрических камерах возможно выделить почти всю пыль, находящуюся в газах в форме материальных частиц. Выделение мышьяка, который находится в газе в форме As_2O_3 , т. е. в газообразной форме, выделить в вышеописанных электрических камерах невозможно. Это объясняется прежде всего высокой температурой газа ($350 - 450^\circ$), при которой As_2O_3 находится в газообразной форме. При достаточном охлаждении газа до температуры 30° мышьяковистый ангидрид переходит в туманообразное состояние, и выделение его в электрических камерах является вполне возможным.

Схема электрической установки, применяемой для очистки газа в контактном производстве серной кислоты, изображена на фиг. 124. Газ из колчеданных (или других) печей с температурой $400 - 450^\circ$ по трубе *a* поступает в обычную электрическую пылеочистительную камеру *A*. Из этой камеры, освобожденной от механических примесей, газ по трубе *b* поступает в свинцовый холодильник — башню *D*, где газ охлаждается атмосферным воздухом. Из холодильника *D* по трубе *f* газы поступают в оросительную свинцовую башню *B*, которая заполнена керамиковыми цилиндриками или особой формы керами-

ковой насадкой. Башня В постоянно орошается серной кислотой в 50° Вё. Эта башня является холодильником, увлажнителем газа и пылеочистительной турмой. В ней газ охлаждается до 30° и оставляет невыделенные в электрической пыльной камере оставшиеся 3—5% пыли. Увлажненный и охлажденный газ по трубе с поступает в два ряда электрических очистителей от мышьяка С, С (Eptarsenierung). Эти очистители представляют собою прямоугольного сечения башни, сделанные из листового свинца. Башни располагают в два (а иногда и в три) ряда; газ движется по ним параллельно. Любую башню при помощи соединительных трубопроводов и каналов можно выключить. Внутри камеры расположены электроды. Положительные (собирающие) электроды представляют собою свинцовые вертикально расположенные листы (толщиною около 4—5 мм). Между ними в форме освинцованных медных проволок помещаются отрицательные электроды, подвешенные к рамам, укрепленным к фарфоровым изоляторам. Последние проходят через крышку башен.

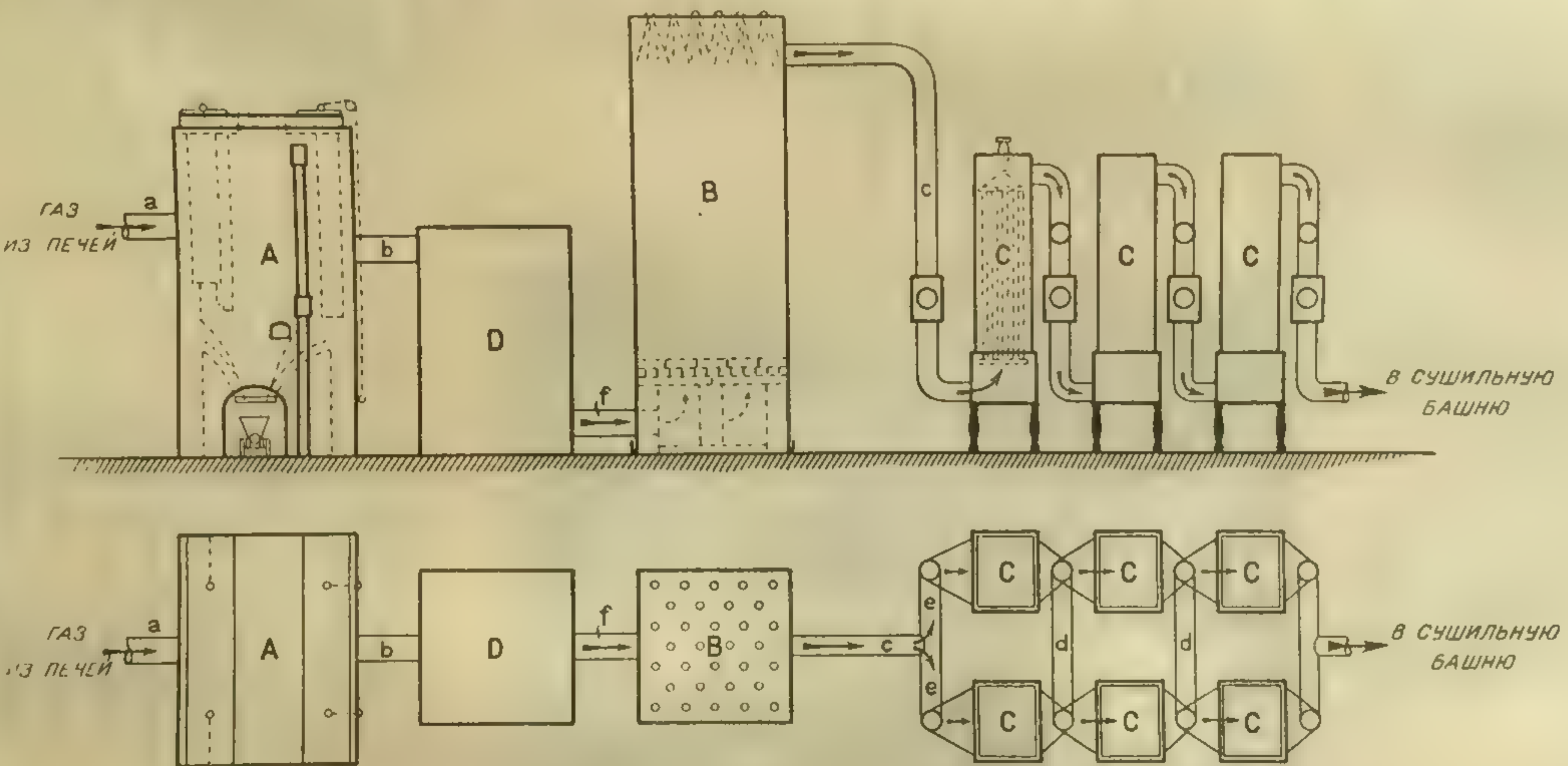
Напряжение составляет от 30 до 50 kV. В оросительной башне газ насыщается влагой (до 30%), которая несет с собой и мышьякови-



Фиг. 124.

ковой насадкой. Башня В постоянно орошается серной кислотой в 50° Вё. Эта башня является холодильником, увлажнителем газа и пылеочистительной турмой. В ней газ охлаждается до 30° и остается невыделенные в электрической пыльной камере оставшиеся $3—5\%$ пыли. Увлажненный и охлажденный газ по трубе с поступает в два ряда электрических очистителей от мышьяка С, С (Entstaubung). Эти очистители представляют собою прямоугольного сечения башни, сделанные из листового свинца. Башни располагаются в два (а иногда и в три) ряда; газ движется по ним параллельно. Любую башню при помощи соединительных трубопроводов и каналов можно выключить. Внутри камеры расположены электроды. Положительные (собирающие) электроды представляют собою свинцовые вертикально расположенные листы (толщиною около $4—5$ мм). Между ними в форме освинцованных медных проволок помещаются отрицательные электроды, подвешенные к рамам, укрепленным к фарфоровым изоляторам. Последние проходят через крышку башен.

Напряжение составляет от 30 до 50 kV. В оросительной башне газ насыщается влагой (до 30%), которая несет с собой и мышьяковид-



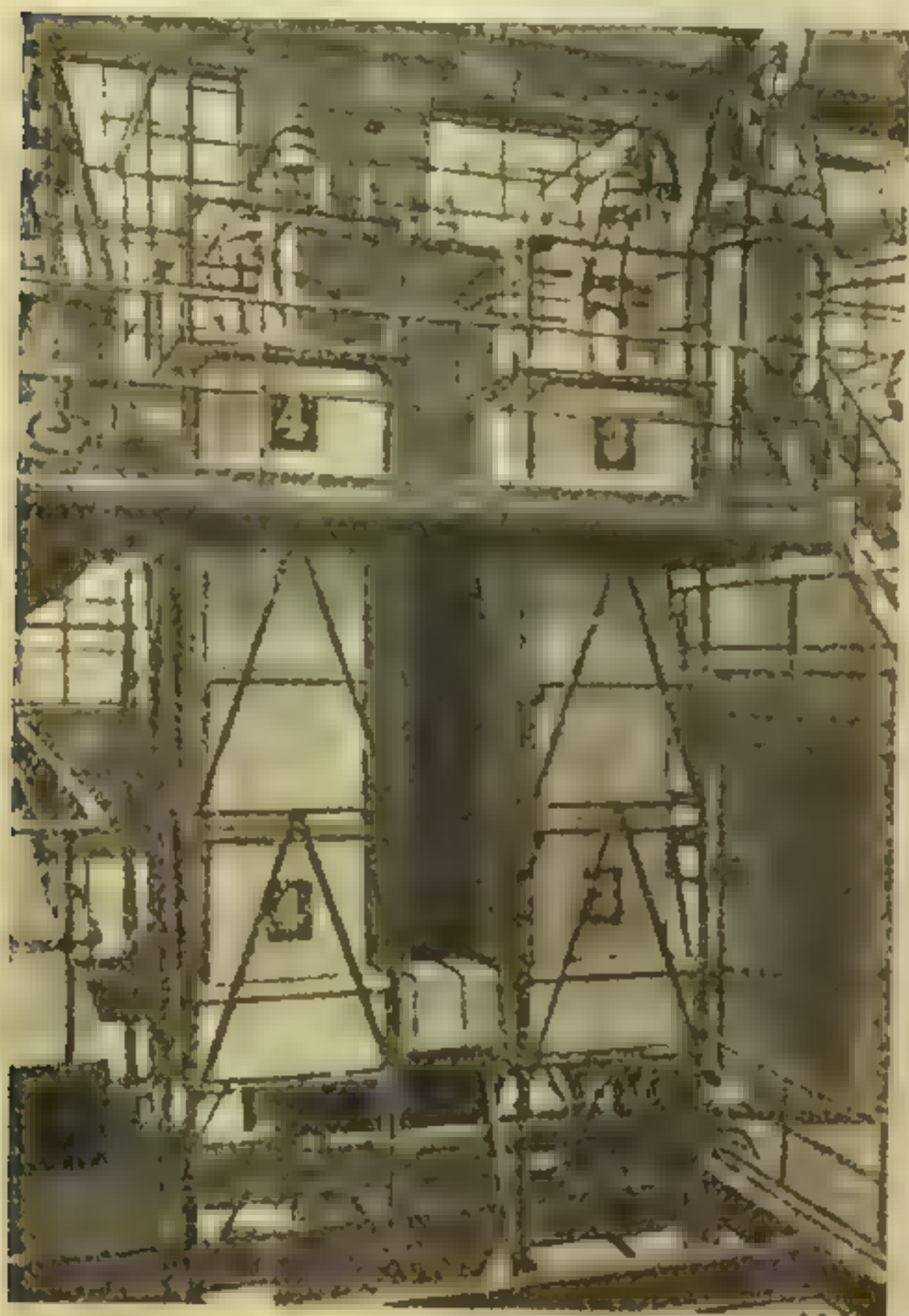
Фиг. 124.

стый ангидрид. В электрическом очистителе происходит выделение этой влаги. В первых (по ходу газа) камерах получается кислота в 20°Вé , в последней — почти вода. В исходящем из электрического очистителя газе содержится еще 8 г на л газа влаги, а поэтому всегда применяют для осушки газа сушильные башни (см. ниже).

Применяя такой способ очистки газов, с одной стороны, получают чистый, не содержащий мышьяка газ, с другой — расходуют меньше энергии на компрессоры, необходимые для продвижения газа через очистительные аппараты, так как электрические очистители имеют сравнительно незначительное сопротивление. Внешний вид аппарата (две башни) для очистки газов

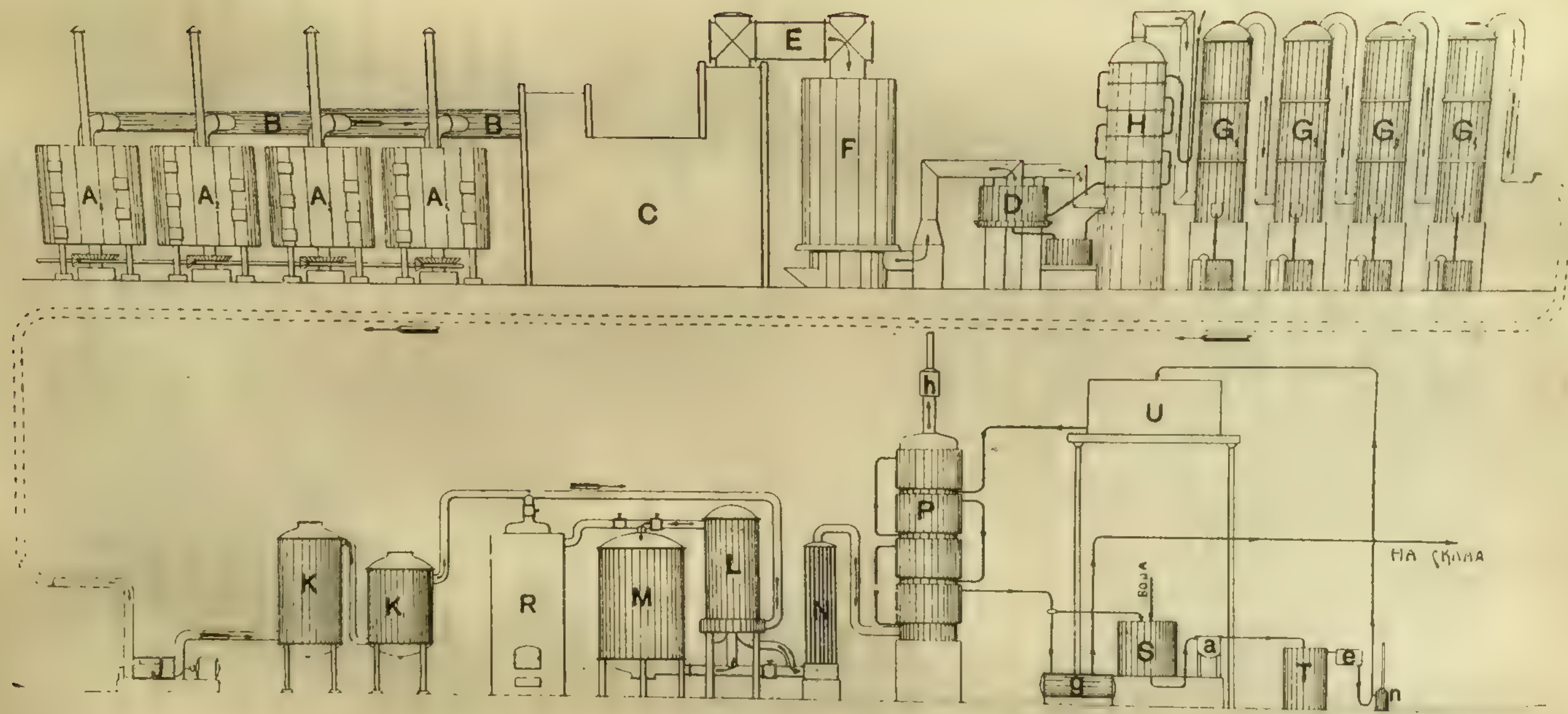
от мышьяка изображен на фиг. 125.

Способ Тентелевского химического завода. Схема расположения аппаратуры для производства серной кислоты по контактному способу Тентелевского завода дана на фиг. 126. Для сжигания серного колчедана служат механические печи. На данной схеме показаны четыре механические печи Герресгоффа A_1 — A_4 , каждая производительностью в 3 тонны колчедана в сутки. Из механических печей горячие печные газы по общей сборной трубе B поступают в пыльную камеру C типа Говарда, где газ очищается от грубых примесей и затем по трубе E поступает в холодильник F . В этом холодильнике газ, поступив с температурой в 300 — 400° охлаждается до 90 — 120°



Фиг. 125.

и поступает в промыватель газа D , называемый форвашером, назначение которого — освободить газы от сопровождающих их вредных для катализатора примесей (ядов). Из форвашера газы направляют в промывную башню H , сконструированную по принципу форвашера. В этой башне газ энергично промывается водой и совершенно освобождается от вредных для катализатора примесей. Из промывной башни газ поступает в четыре последовательно соединенных сушильных башни — G_1 , G_2 , G_3 и G_4 . Все башни смонтированы из листового свинца и насажены коксом. Первая башня является фильтром и улавливает механически увлекаемые газом частицы воды; кокс всех последующих башен орошается серной кислотой. Газ поступает снизу и движется вверх. Навстречу ему падает серная кислота. Вследствие



Фиг. 126.

встречного движения серной кислоты и влажного газа последний освобождается (осушается) от влаги. Последняя (4-я) сушильная башня орошается крепкой серной кислотой в 66° Вё, третья — орошается кислотой в 60° Вё и вторая — в 58° Вё. Вследствие поглощения паров воды кислота во второй башне постепенно ослабевает; тогда часть кислоты удаляют, а ослабевшую кислоту подкрепляют кислотой, взятой с третьей башни. На третью башню (для подкрепления 58° -градусной кислоты) дают кислоту с четвертой сушильной башни. Для подкрепления ослабевшей кислоты 4-й сушильной башни прибавляют купоросного масла (94—96%-ную H_2SO_4) или моногидрат серной кислоты (100%-ную H_2SO_4).

Из четвертой сушильной башни газ поступает в компрессор *J*, который необходим вследствие наличия значительных сопротивлений в отдельных аппаратах. Разрежение перед входом газа в компрессор достигает 10—13 см ртутного столба, давление газа по выходе из компрессора составляет 15—20 см ртутного столба. Из компрессора газы поступают в последовательно включенные маслоотделители *K*, *K*, представляющие собою фильтры, насаженные первый — коксом, второй — волокнистым асбестом. Назначение маслоотделителей — выделить из газа то смазочное масло, которое попадает в газ из компрессора.

Из маслоотделителей газ поступает в так называемый температурный регулятор *L*, в котором холодный очищенный газ подогревается теплотой газа, выходящего из контактного аппарата. Этот регулятор сконструирован по принципу рекуператора: горячий газ, выходящий из контактного аппарата, поступает в ряд трубок, которые омываются холодным газом, поступившим из маслоотделителей.

Из температурного регулятора *L* нагретый газ поступает в контактный аппарат *M*, состоящий из ряда вертикально поставленных трубок, особым способом заполненных платинированным асбестом. В контактном аппарате происходит реакция окисления SO_2 , находящегося в газе, в SO_3 . Газ входит в контактный аппарат с температурой в 220 — 240° и выходит из контактного аппарата с температурой в 400 — 450° в температурный регулятор *L*. Повышение температуры реакции происходит вследствие экзотермичности реакции окисления SO_2 в SO_3 . Горячие газы из контактного аппарата поступают обратно в терморегулятор, нагревают там холодный газ, идущий в контактный аппарат, охлаждаясь до температуры 300 — 350° , и поступают в ангидридный холодильник *N*, состоящий из ряда вертикальных стальных труб, охлаждаемых атмосферным воздухом.

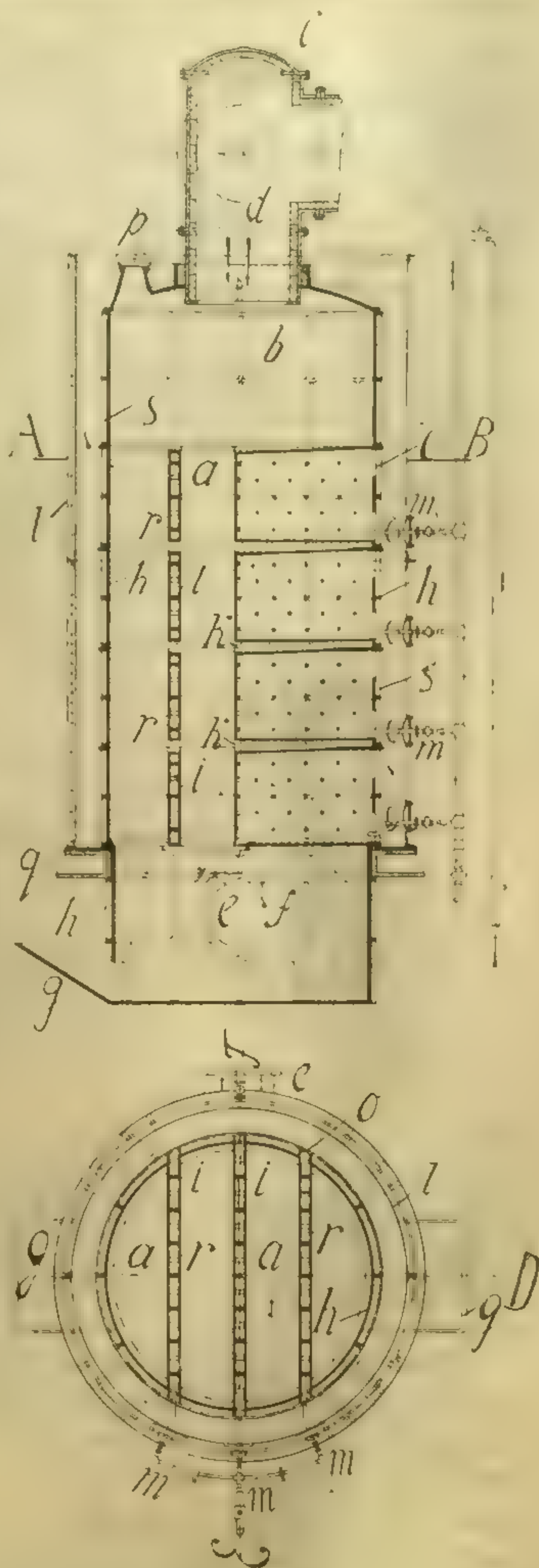
Из ангидридного холодильника *N* газы поступают в абсорбер *P* для поглощения SO_3 из газа с целью получения олеума. Устройство абсорбера описано ниже. Отработанные газы, не содержащие SO_3 , по трубе *h* выходят в атмосферу.

Из абсорбера *P* часть олеума поступает в монтежу *g* и перекачивается на склад, другая часть поступает в „смеситель“ *S*, где происходит смешение олеума с водою с образованием 96—98%-ной серной кислоты. Эта кислота поступает в холодильники *a* и *T* и эмульсером *n* подается в бак *U*, из которого поступает в абсорбер *P*.

При пуске системы приходится пользоваться временным подогревателем для газа *R* (см. ниже фиг. 130). При нормальной работе этот подогреватель бездействует.

Все аппараты до компрессора сделаны из свинца, так как в этих аппаратах находятся относительно слабые кислоты и движется сырой газ. После компрессора аппараты смонтированы из стали или чугуна; в них циркулирует сухой газ, не влияющий на сталь или чугун, а в абсорберах находится крепкая серная кислота и олеум, не разрушающие сталь и железо.

Холодильник для газа, поступающего из печей, изображен отдельно на фиг. 127 и представляет собою вертикально поставленный полый цилиндр из литого свинца. В этом цилиндре по его диаметру и двум хордам имеются продольные щели (циркуляционные окна) *r*, *i*. Газ из пыльной камеры поступает в трубу *d*, находящуюся на крышке холодильника, проходит башню сверху вниз и выходит охлажденным через трубу *e* в форвашер. В нижней своей части холо-

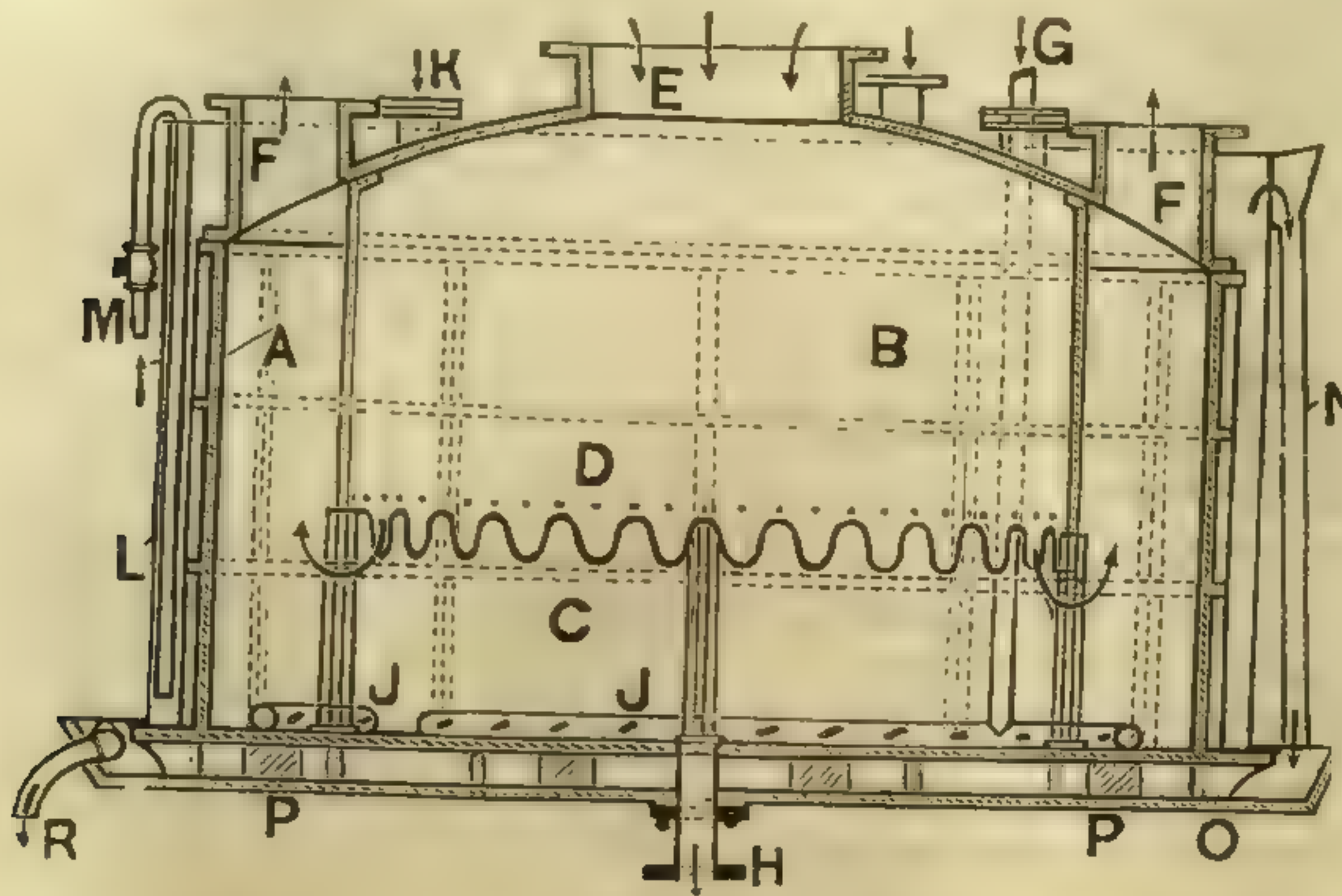


Фиг. 127.

дильник имеет два кармана g, g , в которые опущены стенки h , образуя гидравлический затвор, не позволяющий печному газу выйти из холодильника в атмосферу помещения.

Холодильник заключен в железную рубашку l , в которой находится вода для охлаждения. Вода по трубам m, m поступает в циркуляционные окна r, i , охлаждает их внутреннюю поверхность и выходит из них с противоположной стороны, попадая в железную рубашку l , из которой постоянно вытекает через трубу (на чертеже не показанную), находящуюся в верхней части рубашки l .

В этом холодильнике происходит охлаждение печного газа, имеющего температуру 400° , до $t^\circ = 90-120^\circ$; влага, находящаяся в печном газе, с SO_3 образует серную кислоту крепостью в $35-55^\circ$ Вё, которая скапливается в карманах g и периодически удаляется. Содержание в печных газах влаги объясняется влажностью как колчедана, так и поступающего в печи воздуха, а содержание в газах SO_3 объясняется нахожде-



Фиг. 128.

нием в колчедане сульфатов, диссоциирующих на SO_3 , и контактным действием металлических частей печи и огарка. Полученная в холодильнике в небольшом количестве серная кислота (в сутки около 120 кг , считая на моногидрат ¹) сильно загрязнена железом, мышьяком, селеном и др. примесями и применяется в производстве суперфосфата, медного и железного купороса и вообще в тех производствах, которые можно вести с применением загрязненной кислоты.

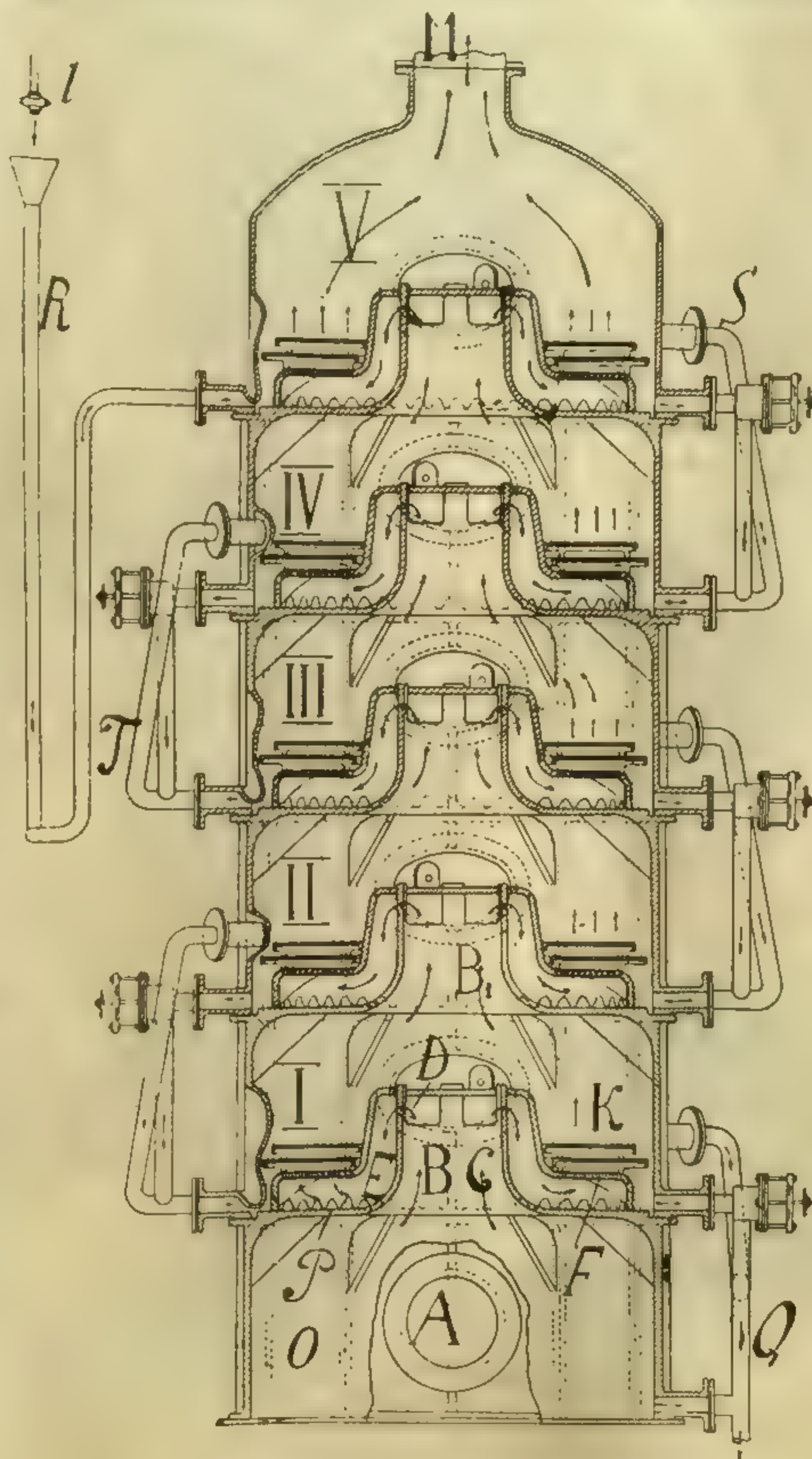
Форвашер изображен отдельно на фиг. 128 и представляет собою цилиндр A из литого свинца с опущенным внутри его колоколом B с краями C в форме зубцов. Газы поступают сверху в центральную трубу E и проходят через слой воды, налитый в цилиндр A несколько выше отверстий D в колоколе B . Пройдя через слой воды, что совершается благодаря просасыванию газа с помощью вышеупомянутого компрессора, газ промывается, освобождается от части примесей и выходит через трубы F, F в промывную башню. Форвашер с целью

¹ При сжигании 12 т серного колчедана в сутки.

охлаждения помещен в железный кожух *L*, в который по трубе *M* впускается постоянно вода, выходящая из трубы *N* в противень *O*, из которого, охладив дно форвашера, вытекает по трубе *R*. В форвашер наливается вода раз в сутки. Эта вода поглощает примеси и небольшое количество SO_2 из газа. Отработанная жидкость из форвашера, представляющая собою серную кислоту крепостью в $30-40^\circ \text{Be}$, содержит в зависимости от степени загрязненности печного газа от 2 до 10 г As в 1 литре жидкости после работы в течение $1\frac{1}{2}$ суток, около 1—2 г хлора, 4—5 г SO_2 и другие примеси (Se , Fe_2O_3 , SO_3 и пр.).

Промывная башня изображена на фиг. 129 и представляет собою цилиндр, составленный из отдельных барабанов (колец) из литого свинца, образующих ряд камер — *O*, *I*, *II*, *III*, *IV* и *V*.

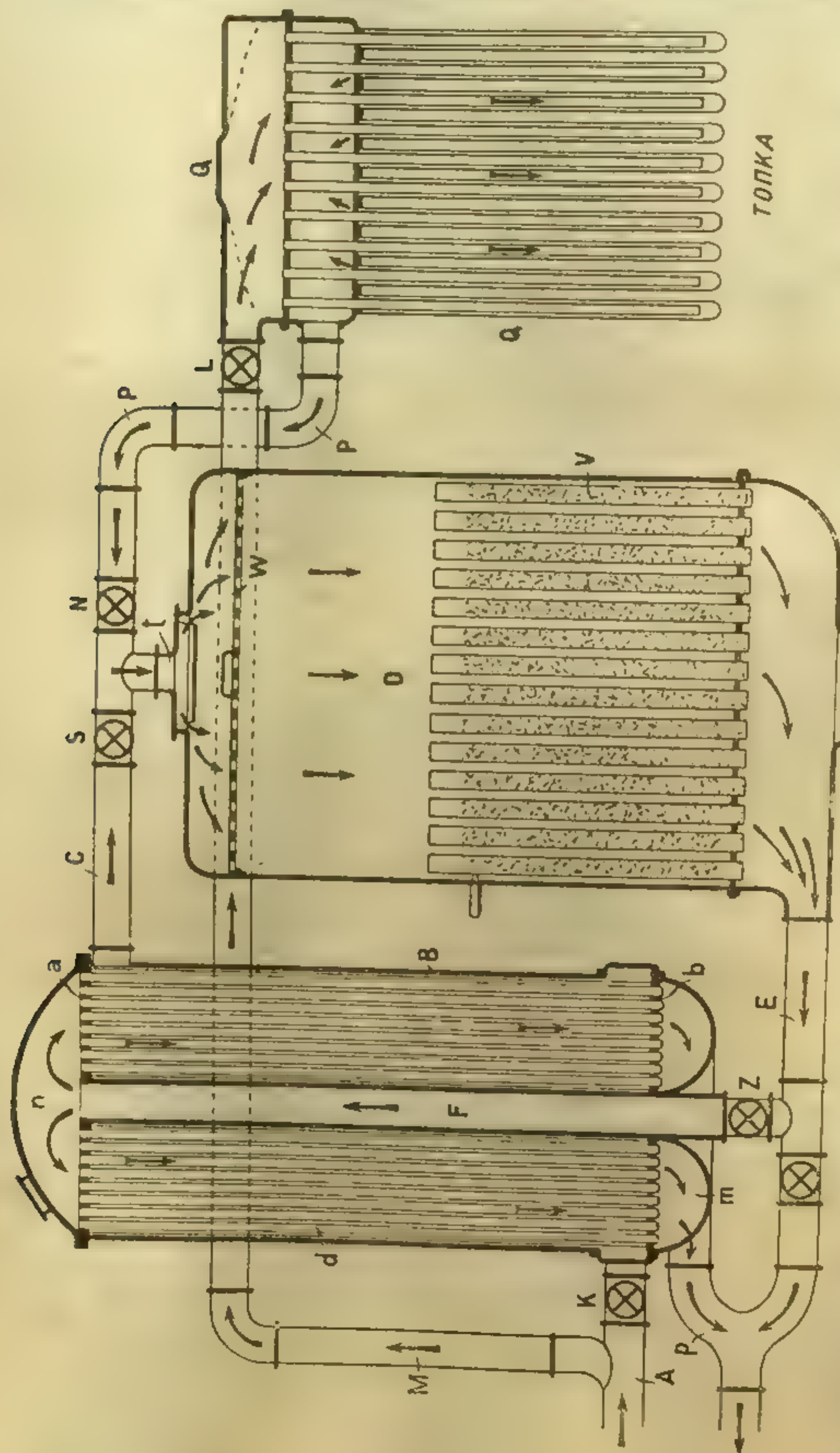
Подлежащий очистке печной газ поступает в нижнюю часть башни в трубу *A* откуда поступает



Фиг. 129.

в колокол *B* и через отверстия *D* попадает в пространство *E*. Из этого пространства газ проходит через отверстия *F* или же через зазубренные края *P* в камеру *I*, откуда поступает в колокол *B* и т. д. Очищенный газ, пройдя все пять камер, выходит из верхней *V* камеры

через трубу *M*. Вода, предназначенная для очистки газа, движется навстречу последнему. Именно она непрерывно поступает через кран *I* в воронку, находящуюся на трубе *R*, в отделение *V*, откуда через трубу



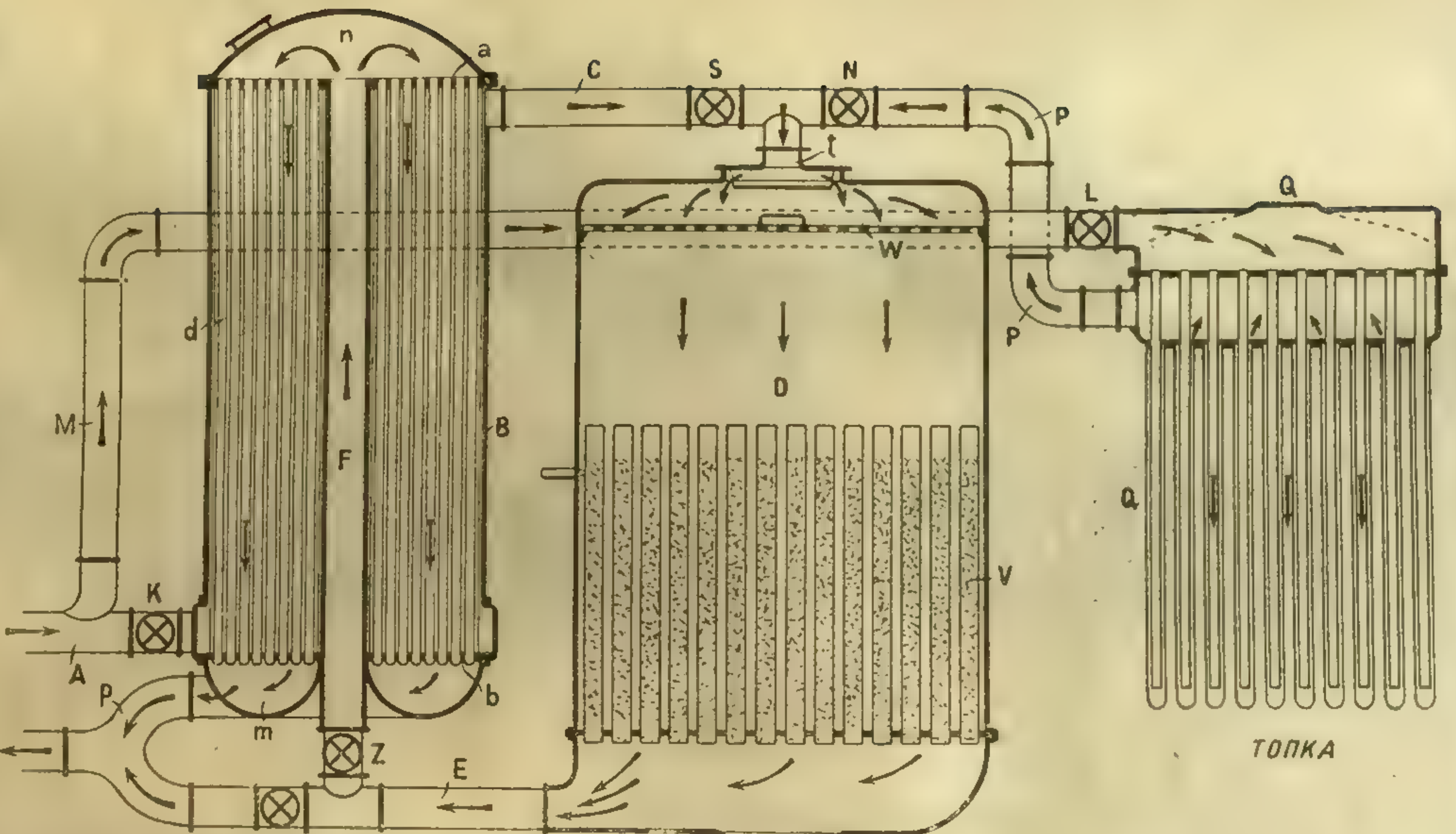
Фиг. 130.

ступая в башню, поглощает незначительную часть SO_2 из газов, что не оказывает заметного влияния на выход.

Главное назначение промывной башни — освободить печные газы от присутствующего в них мышьяка, являющегося наиболее сильным ядом по отношению к катализатору — платине.

S непрерывно стекает в отделение *IV*. Из отделения *IV* вода поступает через трубу *T* в отделение *III* и т. д. Из нижней камеры *I* отработанная жидкость, представляющая собою загрязненную серную кислоту в 20—30° Вё, выходит по трубе *Q* и применяется для тех же целей, что и кислота, полученная в форваршере. Жидкость (серная кислота) во всех камерах находится на постоянном уровне, несколько выше дырчатых плит *K*. Печной газ в камерах пробулькивает через слой кислоты, разбиваясь благодаря отверстиям в колоколах на маленькие пузырьки, вследствие чего происходит тесное соприкосновение жидкости с газами и их освобождение от примесей. Вода, по-

через трубу M . Вода, предназначенная для очистки газа, движется навстречу последнему. Именно она непрерывно поступает через кран I в воронку, находящуюся на трубе K , в отделение V , откуда через трубу

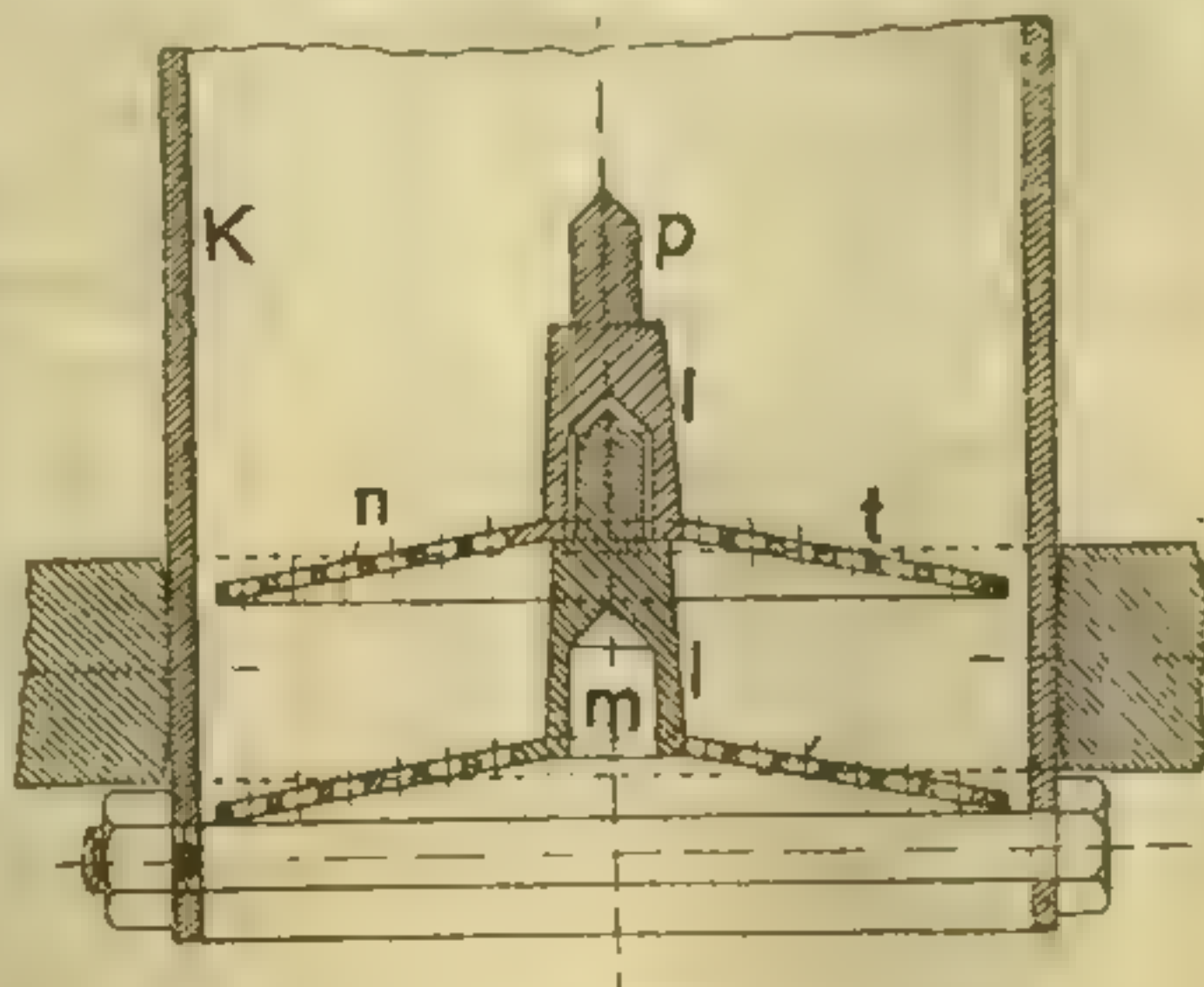


Фиг. 130.

ступая в башню, поглощает незначительную часть SO_2 из газов, что не оказывает заметного влияния на выход.

Главное назначение промывной башни — освободить печные газы от присутствующего в них мышьяка, являющегося наиболее сильным ядом по отношению к катализатору — платине.

На фиг. 130 изображена схема соединения температурного регулятора и контактного аппарата. Вполне высушенный чистый печной газ из сушильных башен, пройдя компрессор и маслоотделители, поступает в температурный регулятор *B* по трубе *A*, пройдя вентиль *K*. Температурный регулятор представляет собою железный цилиндр, в который помещен ряд стальных трубок *d*, развальцованных в днищах *a* и *b*. Холодный газ, поступив в температурный регулятор, омывает внешнюю поверхность труб *d*, нагревается и поступает нагретым до $t^{\circ} = 210-240^{\circ}$ по трубе *C* через вентиль *S* и штуцер *t* в контактный аппарат *D*, представляющий собою железный цилиндр,



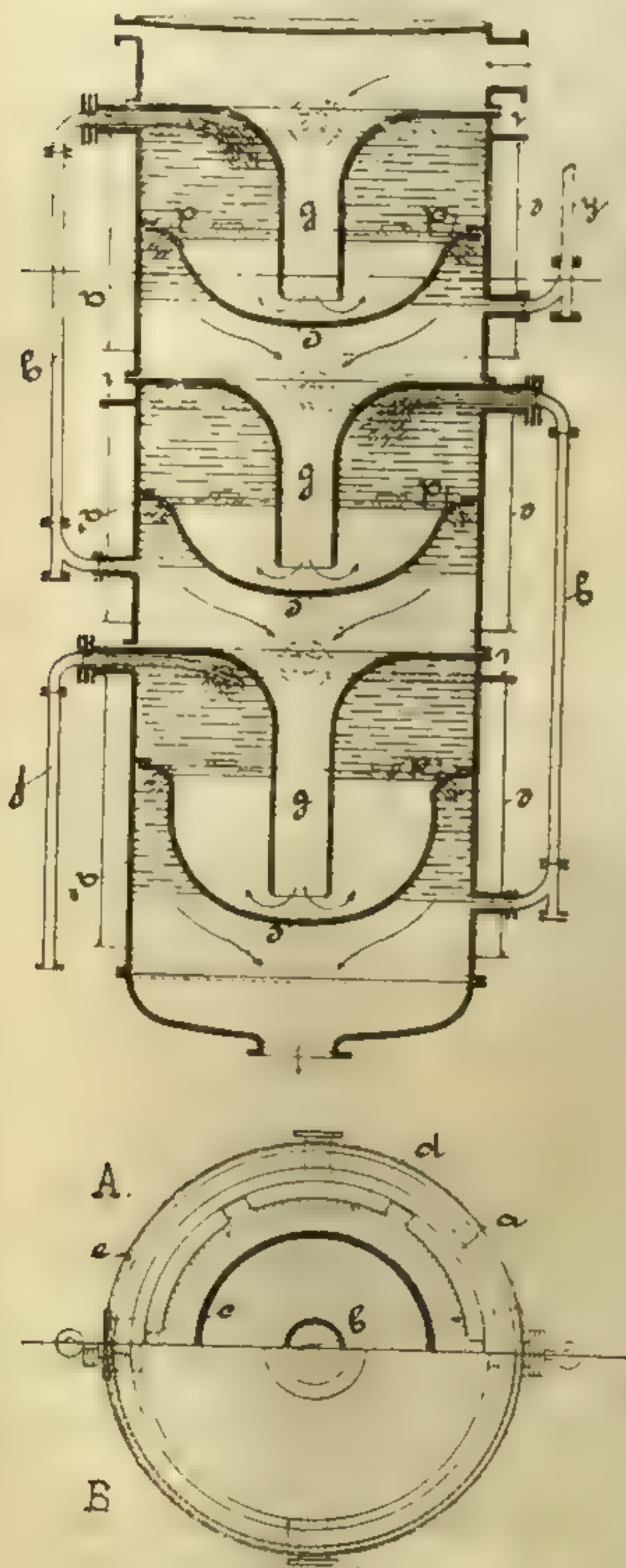
Фиг. 131.

для равномерного распределения газа по всей площади сечения цилиндра имеется дырчатый диск *W*. Во второй половине аппарата находится ряд стальных трубок *V* с контактной массой. Часть трубки отдельно изображена на фиг. 131. В трубке *K* помещены диски *t* с отверстиями *n*. Каждый диск сверху имеет отросток *p*, который вставляется в место *m*. На диски накладывается волокнистый платинированный асбест в форме рыхлой массы. Это делается с целью уменьшения сопротивления контактного аппарата и увеличения поверхности соприкосновения платинированного асбеста с реагирующими газами ($\text{SO}_2 + \text{O}$). В один контактный аппарат, работающий в системе с суточной производительностью в 14 т моногидрата серной кислоты, загружается около 156 кг платинированного асбеста, содержащего 7—8% или около 11—12 кг металлической платины.

На волокнистый асбест платина наносится в мелкораздробленном состоянии. С этой целью в раствор хлористой платины нейтрализованной содой помещают волокнистый асбест, на который осаждают металлическую платину, восстанавливая PtCl_4 до металла муравьинокислым натрием. Благодаря такому способу нанесения на асбест платины последняя распределяется на волокнах асбеста в необычайно мелко раздробленном состоянии, образуя большую поверхность. Один кг платины, загруженный в аппарат, производит в сутки 1,05—1,15 т SO_3 .

Из контактного аппарата (фиг. 130) горячие газы, уже содержащие SO_3 , по трубе *E* поступают в центральную трубу *F* температур-

ного регулятора, попадают в пространство *л*, откуда они проходят в стальные трубки *д*, охлаждаясь и нагревая холодный газ. Пройдя трубки *д*, газы попадают в пространство *т*, откуда по трубе *р* идут в ангидридный холодильник (см. схему — фиг. 126).



Фиг. 132.

Газ, содержащий SO_3 , поступает в абсорбер в трубу, находящуюся снизу, откуда через трубу *б* поступает под колокол *с* и проходит через ряд отверстий *д*. Из отверстий *д* газ, пройдя через слой поглощающей SO_3 серной кислоты, поступает под другой колокол *с*, и т. д.

Для поглощения применяют не воду, а серную кислоту, содержащую 96—98% H_2SO_4 . Установлено и теоретически обосновано, что серная кислота указанной крепости прекрасно поглощает SO_3 .

При пуске контактного аппарата, когда нет еще горячих газов, временно пользуются подогревателем *Q* (фиг. 130). В этом случае с помощью вентилей *K*, *F* и *S* выключают температурный регулятор и холодный газ впускают по трубе *A—M* через вентиль *L* в подогреватель *Q*, который состоит из ряда трубок. Холодный газ поступает в трубы, помещенные в другие трубы с закрытыми снизу концами, и подогревается в них, для чего служит специальная топка. Нагретый газ из подогревателя *Q* по трубе *P* и через вентиль *N* поступает в контактный аппарат для окисления SO_2 в SO_3 . Как только процесс установился, подогреватель *Q* выключают и уже постоянно пользуются для подогрева холодного газа температурным регулятором *B*, следовательно совершенно не расходуя топлива для подогрева газа. Благодаря идеальной очистке газа контактная масса совершенно не отравляется контактными ядами и работает долгое время (минимум 10—15 лет), не изменяя своего действия.

Для абсорбции полученного SO_3 применяют аппарат, изображенный на фиг. 132, называемый абсорбером, представляющий собою вертикально поставленный цилиндр, состоящий из трех соединенных между собою отделений.

значительно полнее воды. Необходимая для поглощения SO_3 серная кислота непрерывно поступает через трубу f в верхнее отделение, откуда по трубе g переходит в нижележащее, и т. д. Из нижнего отделения по трубе h вытекает готовый олеум. В описанном абсорбере соблюден принцип противотока: свежая серная кислота с наибольшей поглощательной способностью по отношению к SO_3 встречает почти уже отработанный газ, т. е. газ, содержащий незначительный процент SO_3 . И наоборот — крепкая серная кислота (олеум) в нижней части абсорбера встречает наиболее концентрированный газ.

Часть олеума, полученного в абсорбере, разбавляют водою в особых аппаратах до крепости серной кислоты, содержащей 96 — 98% H_2SO_4 , каковую и употребляют для питания абсорбера. Большая часть олеума из абсорбера идет на продажу. Описанный абсорбер имеет кожух e , охлаждаемый водою, ибо поглощение SO_3 серной кислотой сопровождается энергичным выделением тепла. Абсорбер делается из чугуна, и изнутри все его поверхности, подверженные действию кислот и газа, покрыты слоем кислотоупорной эмали.

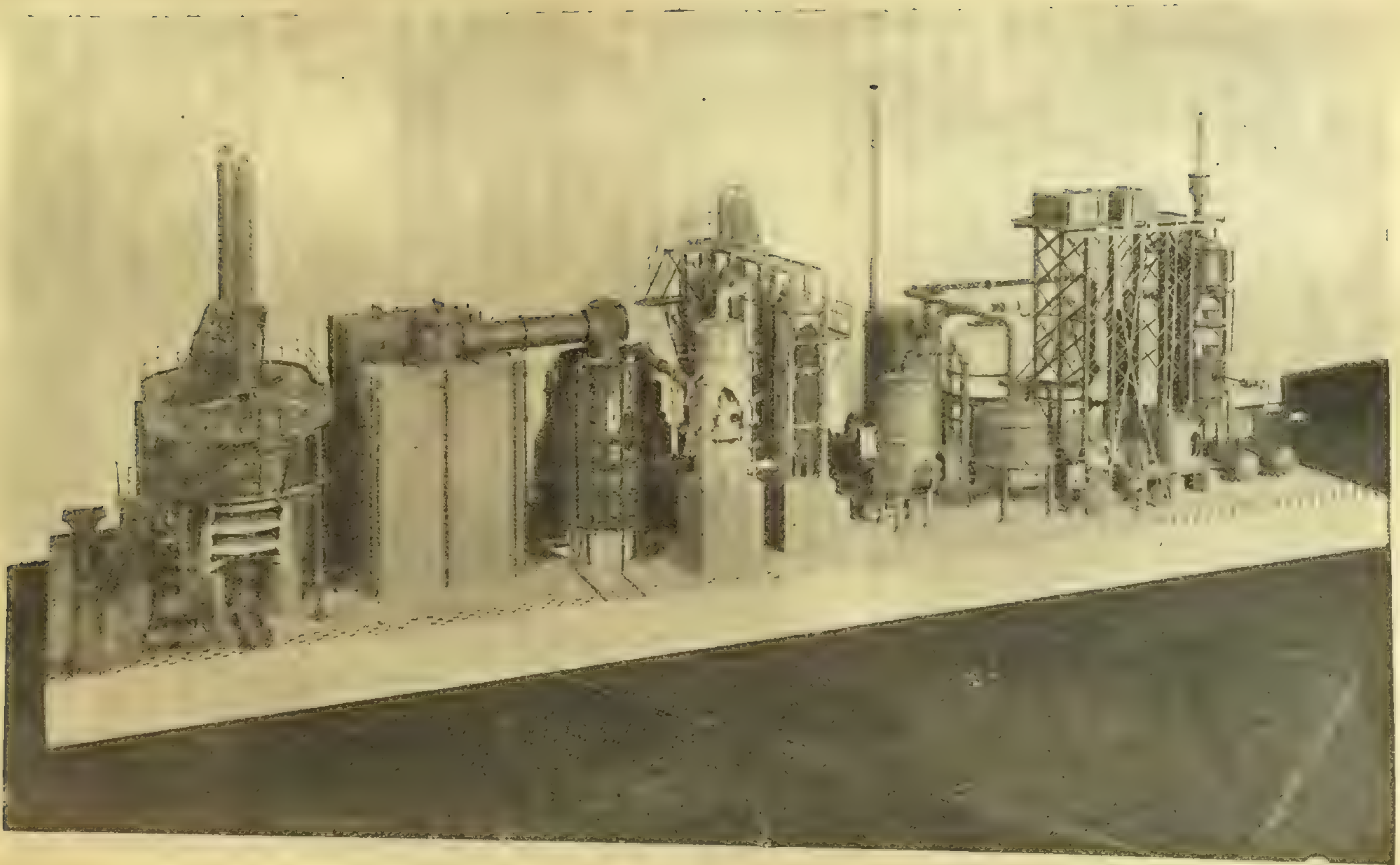
Одна контактная система Тентелевского завода обычно оборудована четырьмя трехтонными механическими печами Герресгоффа или печами других конструкций, общей суточной производительностью в 12 т серного колчедана. С одной системы в сутки при сжигании 12 т колчедана получается около 14 т моногидрата серной кислоты, или 1 000 кг серного колчедана, содержащего 48 — 50% S, дают 1 200 кг серной кислоты (100%-ной H_2SO_4).

При применении электрических аппаратов для очистки газов от мышьяка после газового свинцового холодильника устанавливают оросительную башню, а за нею электрические очистители, из которых газ непосредственно направляется в сушильные башни. Следовательно в Тентелевской системе при применении электрических аппаратов для очистки газов от мышьяка их устанавливают вместо форвашера и промывной башни.

На фиг. 133 дан внешний вид (снимок с модели ¹) контактного завода. Изображена одна типовая установка, оборудованная двумя колчеданными механическими шеститонными печами Лурги.

Способ Баденской анилиновой и содовой фабрики. Этот способ был разработан немецким инженером Книтчем (Knietsch) в Германии в 80-х годах прошлого столетия. В принципе способ Баденской фабрики не отличается от способа Тентелевского завода. Отличие наблюдается лишь в устройстве контактных аппаратов.

¹ Модель Тентелевской контактной установки, выполненная по проекту автора (1/20 натуральной величины), находится в техническом отделе Политехнического музея в Москве. Там же находятся модели современной камерной установки и установки аппарата Кесслера (проект автора).

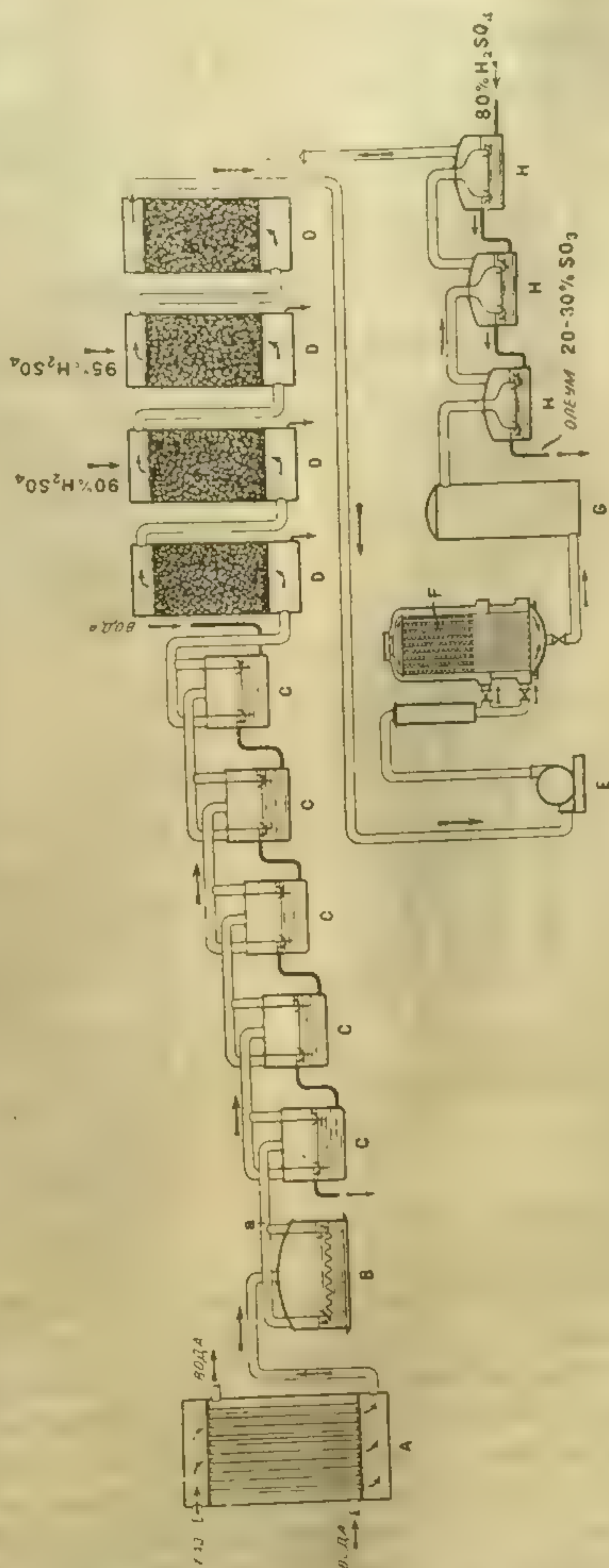


Фиг. 133.

Схема
соединения
из пыльных
взрывчатых
охлаждающих
холодильных
по трубам
валяются в
ный до 8
в форваши
не отлича
вашера
стемы. За
в промыш
Эти свини
две пере
трубе α и
и пробул
слабой се
бая две
ящика
бам пост
ящик, гд
кой же
газа. Н
тывающ
ногидра
установка
тельно
В
правля
тельно
шильни
также
насаже
кольца
в тен
ме, пер
не орош
той. В
которая
серной
башня

Схема Баденского способа дана на фиг. 134. Газ из пыльной камеры (Говарда или Коттрелля) охлаждается в свинцовом холодильнике *A*. Газ идет по трубам, которые омываются водой. Охлажденный до 80° газ поступает в форвашер *B*, в принципе не отличающийся от форвашера Тентелевской системы. Затем газ поступает в промывные ящики *C*, *C*. Эти свинцовые ящики имеют две перегородки. Газ по трубе *a* поступает в ящик и пробулькивает через слой слабой серной кислоты, огибая две перегородки. Из ящика газ по двум трубам поступает в следующий ящик, где совершается такой же процесс промывки газа. На систему, вырабатывающую около 50 т моногидрата серной кислоты, устанавливают последовательно 5 промывных ящиков.

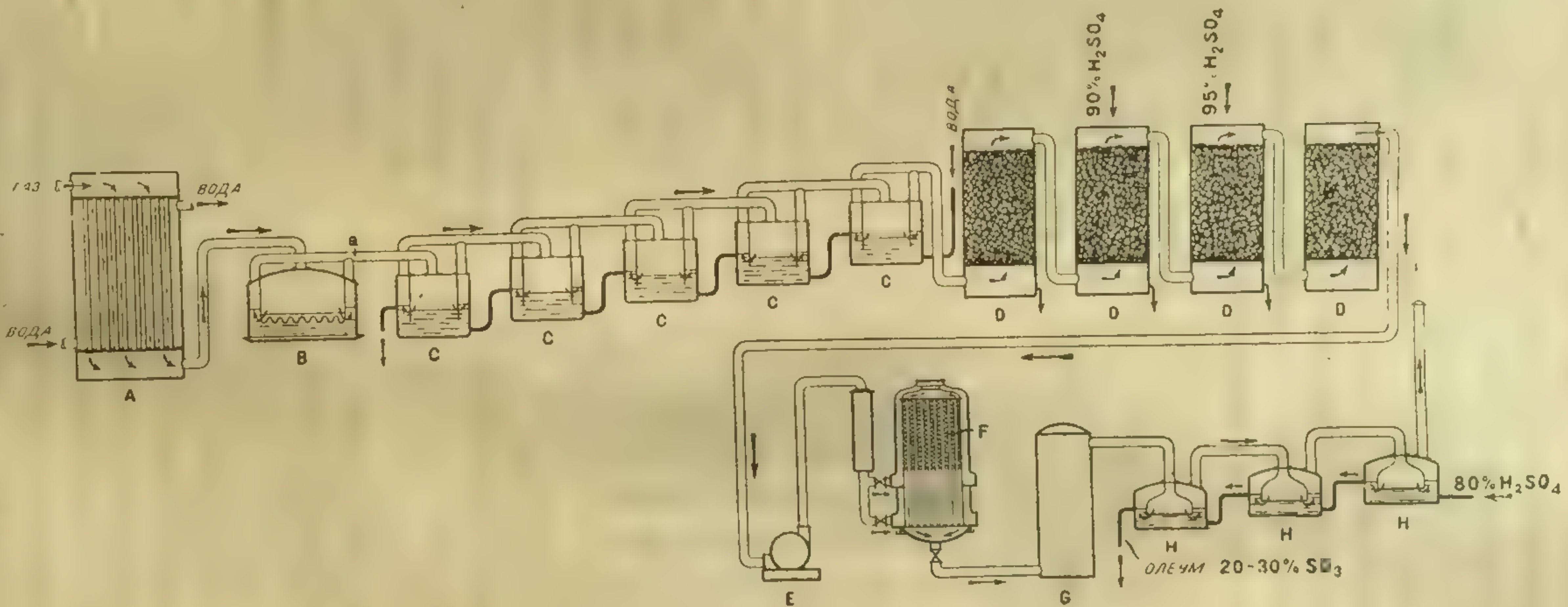
В дальнейшем газ направляют в ряд последовательно расположенных сушильных башен *D*, которые также сделаны из свинца и насажены керамиковыми кольцами. Так же, как и в Тентелевской системе, первая сушильная башня не орошается серной кислотой. Вторая (по ходу газа) башня орошается 90%-ной серной кислотой, которая вытекает из третьей башни. Третья башня орошается 95%-ной серной кислотой. В отличие от Тентелевской системы, четвертая башня является только газовым фильтром и орошения не имеет.



Фиг. 134.

Схема Баденского способа дана на фиг. 134. Газ из пыльной камеры (Горда или Коттрелля) охлаждается в свинцовом холодильнике А. Газ идет по трубам, которые омываются водой. Охлажденный до 80° газ поступает в форвашер В, в принципе не отличающийся от форвашера Тентелевской системы. Затем газ поступает в промывные ящики С, С. Эти свинцовые ящики имеют две перегородки. Газ по трубе а поступает в ящик и пробулькивает через слой слабой серной кислоты, образуя две перегородки. Из ящика газ по двум трубам поступает в следующий ящик, где совершается такой же процесс промывки газа. На систему, вырабатывающую около 50 т молибдата серной кислоты, устанавливают последовательно 5 промывных ящиков.

В дальнейшем газ направляют в ряд последовательно расположенных сушильных башен D, которые также сделаны из свинца и насажены керамиковыми кольцами. Так же, как и в Тентелевской системе, первая сушильная башня не орошается серной кислотой. Вторая (по ходу газа) башня орошается 90%-ной серной кислотой, третья башня орошается 95%-ной, которая вытекает из третьей башни. Третья башня орошается 95%-ной серной кислотой. В отличие от Тентелевской системы, четвертая башня является только газовым фильтром и орошения не имеет.



Фиг. 134.

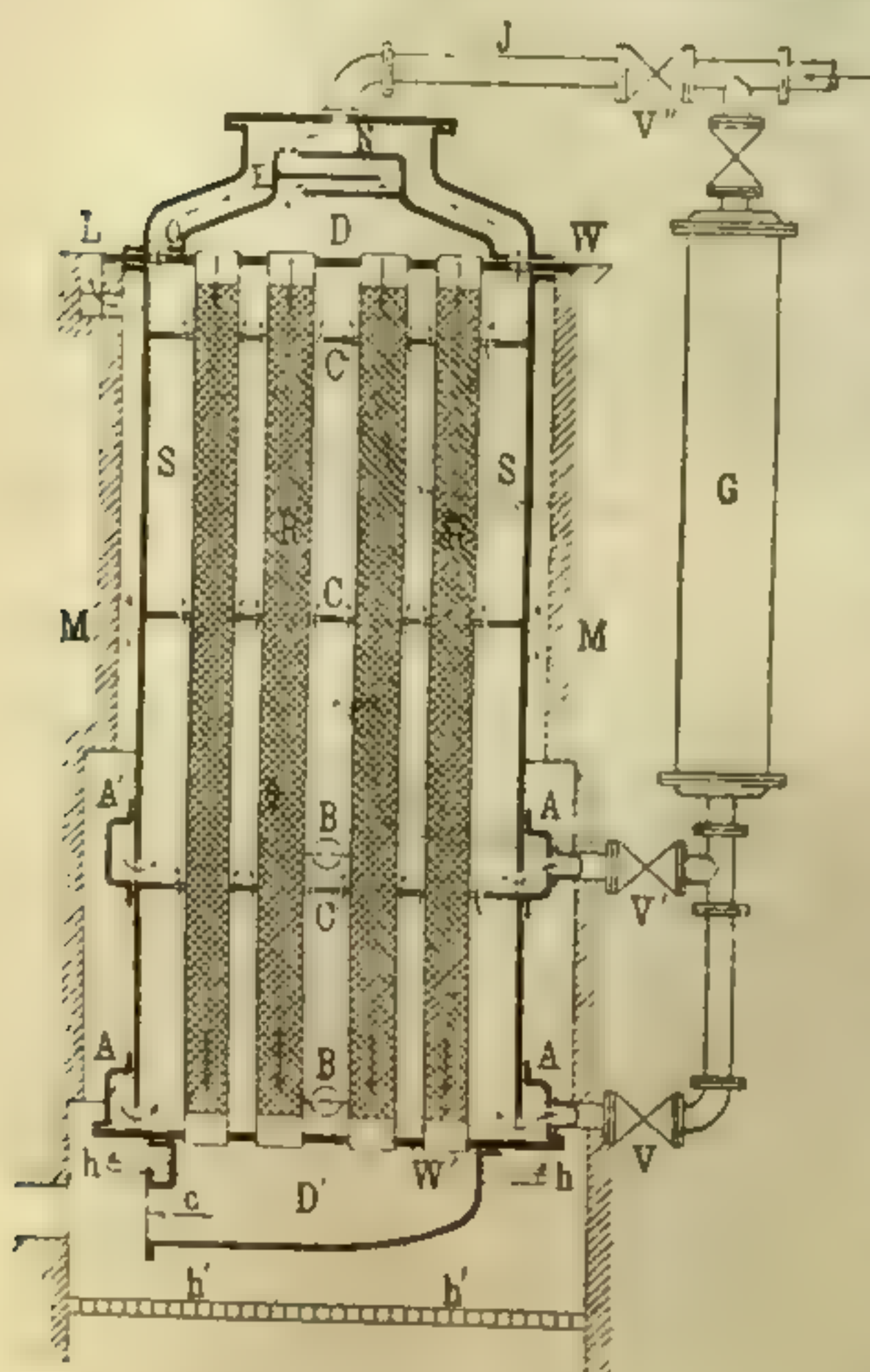
Из четвертой башни D газ поступает в компрессор E , затем в контактный аппарат F , который одновременно является и терморегулятором (см. ниже).

Газ, содержащий SO_3 , из контактного аппарата F поступает в холодильник G , а затем в три последовательно соединенных, расположенных террасообразно абсорбера H, H, H . В третий (последний) абсорбер постоянно вводится серная кислота, содержащая 80% H_2SO_4 . В этом абсорбере концентрацию кислоты держат в 98,5% H_2SO_4 . Эта кислота самотеком поступает во второй абсорбер, где уже образуется

олеум (15% избыточного SO_3). Из второго абсорбера олеум постоянно поступает в первый абсорбер, где образуется 20—30%-ный олеум, который выводится из абсорбера, являясь продуктом производства.

В абсорбцию вложен принцип противотока: газ, наиболее богатый SO_3 , встречает на своем пути уже крепкий олеум и наоборот газ, содержащий малый процент SO_3 , поступает в абсорбер, содержащий серную кислоту с 98,5% H_2SO_4 , т. е. кислоту, обладающую наибольшей абсорбционной способностью по отношению к SO_3 .

Абсорберы представляют собою цилиндрические железные резервуары, в которых находится колокол с зазубренными краями. Колокол несколько опущен в поглощаемую SO_3 кислоту. Газ поступает в колокол, пробульки-



Фиг. 135.

вает через слой кислоты и выходит в трубу, расположенную на крышке абсорбера.

Так как при абсорбции выделяется тепло, то абсорбер имеет водяную рубашку.

Контактный аппарат Баденского завода изображен на фиг. 135 и представляет собою цилиндр S , в котором находится ряд труб R , наполненных контактной массой (платинированный асбест). Газ поступает в трубу (на чертеже изображенную справа), откуда попадает в сборник G , из которого газ через вентиль V попадает в пространство между трубами R и обогревается ими. При движении газа (снизу вверх) последний проходит ряд перегородок C, C, C с отверстиями. Благодаря чему происходит лучшее смешение газа и его нагревание. В дальнейшем уже нагретый газ поступает в пространство O, E, N и D ,

откуда попадает в трубы R, R , наполненные контактной массой. В этих контактных трубах SO_2 превращается в SO_3 . Превращение это сопровождается выделением тепла (реакция экзотермическая). Из труб R, R газ поступает в пространство D' , затем через трубу c идет в холодильник, а в дальнейшем в абсорберы для поглощения.

В этом аппарате холодный очищенный печной газ нагревается за счет тепла, полученного при окислении SO_2 и SO_3 , в контактных трубах. Через стенки контактных труб и происходит нагревание поступающего холодного печного газа. С целью регулирования температуры имеются вентили V' и V'' ; через вентиль V' , в случае избытка тепла, часть газа без его предварительного подогрева направляется непосредственно в контактные трубы, а при проходе газа через вентиль V' подогрев газа происходит лишь в части контактных труб.

При пуске аппарата, т. е. тогда, когда контактные трубы еще холодные, временно пользуются топкой ($h' - h'$) или газовыми горелками (h, h). Продукты горения уходят через канал L .

Тепла, которое выделяется при окислении SO_2 и SO_3 , вполне достаточно для подогрева поступающего холодного печного газа.

Описанный контактный аппарат Баденского завода в принципе не отличается от контактного аппарата Тентелевского завода. В аппарате Баденского завода собственно контактный аппарат и температурный регулятор соединены в один аппарат, в то время как в Тентелевском способе подогрев холодного газа горячими газами, выходящими из контактного аппарата, совершается в самом аппарате.

Система, вырабатывающая 48 t моногидрата серной кислоты в сутки, оборудована четырьмя контактными аппаратами, содержащими 36—40 $кг$ платины. Следовательно 1 $кг$ загруженной в аппарат платины производит в сутки около 1,2 t SO_3 , т. е. почти то же, что и в Тентелевской системе.

Расход энергии, необходимой для компрессора, в Баденской системе немного ниже, чем в Тентелевской, что объясняется применением систем большой производительности.

Способ Герресгоффа-Байера. Этот способ по своей экономичности является лучшим из контактных способов. Он эксплуатируется с большим успехом как в Германии, так и в Америке.

Схема способа Герресгоффа-Байера изображена на фиг. 136. Газ, очищенный от механических примесей в пыльной камере, поступает в свинцовый холодильник A типа Баденского завода. В нем газ охлаждается до 80° , а затем поступает в ряд последовательно соединенных промывных, сделанных из листового свинца, башен B, B, B . Башни наполнены керамиковыми кольцами, которые непрерывно

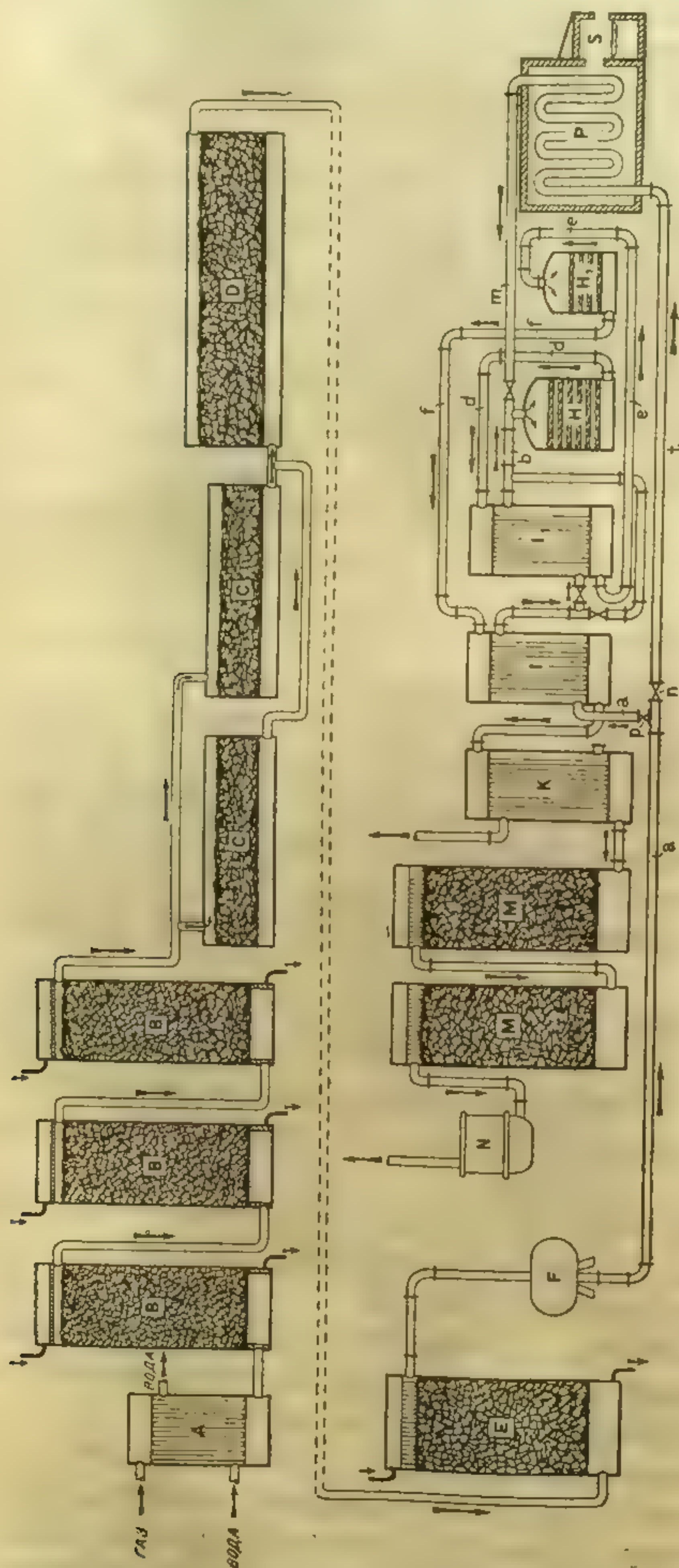
орошаются слабой серной кислотой. Затем газ поступает в два параллельно соединенных фильтра *C*, *C*, наполненных мелким коксом (2 — 3 мм).

Фильтр сделан из свинца (деревянный ящик, внутри опаянный свинцом).

В дальнейшем газ поступает в большой фильтр *D*, также насаженный мелким коксом. После фильтрации газ поступает в сушильную железную башню *E*, выложенную внутри кислотоупорными плитками. Башня насажена керамиковыми кольцами, которые постоянно орошаются 98%-ной серной кислотой.

Из сушильной башни газ поступает в компрессор *F*. Разрежение у компрессора всего лишь 2,2 см, а давление не превышает 9 см ртутного столба, т. е. значительно ниже, чем в Тентелевской и Баденской системах. Это объясняется сравнительно небольшим сопротивлением применяемых в системе аппаратов. Расход энергии на 1 т вырабатываемого в системе Герресгоффа-Байера моногидрата почти в два раза меньше, чем расход энергии в системах Тентелевской и Баденской.

Из компрессора газ поступает в систему терморегуляторов (теплообменников) и контактных аппаратов. В системе Герресгоффа-

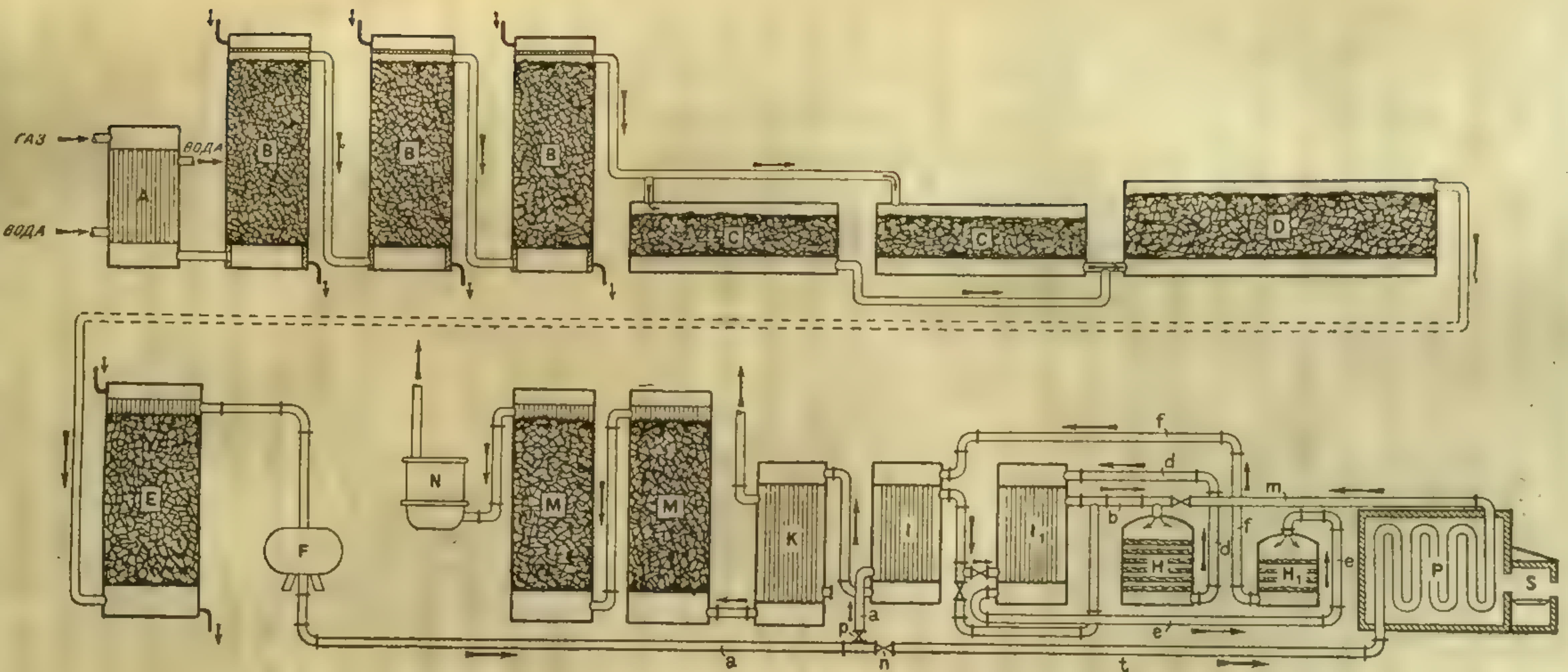


Фиг. 136.

орошаются слабой серной кислотой. Затем газ поступает в два параллельно соединенных фильтра *С*, *С*, наполненных мелким

коксом (2 — 3 мм). Фильтр сделан из свинца (деревянный ящик, внутри опаянный свинцом).

В дальнейшем газ поступает в большой фильтр *Д*, также насаженный мелким коксом. После фильтрации газ поступает в сушильную железную башню *Е*, выложенную внутри кислотоупорными плитками. Башня насажена керамиковыми кольцами, которые постоянно орошаются 98%-ной серной кислотой.



Фиг. 136.

Из сушильной башни газ поступает в компрессор *Г*. Разрежение у компрессора всего лишь 2,2 см, а давление не превышает 9 см ртутного столба, т. е. значительно ниже, чем в Тентелевской и Баденской системах. Это объясняется сравнительно небольшим сопротивлением применяемых в системе аппаратов. Расход энергии на 1 т вырабатываемого в системе Геррестгоффа-Байера моногидрата почти в два раза меньше, чем расход энергии в системах Тентелевской и Баденской.

Из компрессора газ поступает в систему терморегуляторов (теплообменников) и контактных аппаратов. В системе Геррестгоффа-

Байера применяют два контактных аппарата (H и H_1) и два терморегулятора (i и i_1). Чем это вызвано — объяснено ниже.

Из контактных аппаратов газ, пройдя воздушный трубчатый холодильник K , поступает в две (или три) последовательно соединенные железные или чугунные башни M , наполненные керамиковыми цилиндриками. Эти башни являются абсорберами. Из последней башни газы поступают в ловушку N (фильтр), откуда отработанные, не содержащие SO_3 газы поступают в атмосферу.

При пуске контактной системы в первое время ее работы пользуются огневым подогревателем P , в котором подогревают газы, идущие в контактные аппараты.

В системе Герресгоффа-Байера окисление SO_2 в SO_3 ведут в две стадии и применяют два последовательно включенных контактных аппарата H и H_1 . В первом контактном аппарате H окисление SO_2 ведут при температуре $520—550^\circ$. При этой температуре скорость окисления SO_2 значительна, но в виду обратимости реакции в первом аппарате при указанной температуре окисляется всего лишь около 80% SO_2 . Оставшееся неокисленное количество SO_2 (около 20%) окисляют во втором контактном аппарате H_1 при температуре около $430—450^\circ$.

Благодаря применению двух контактных последовательно включенных аппаратов, один кг платины, загруженный в контактные аппараты, дает в сутки около 2,7—2,9 т SO_3 , т. е. почти в 2,5 раза больше, чем в Тентелевской и Баденской системах.

Газ из компрессора (см. схему фиг. 136) по трубе $a—a$ поступает в первый терморегулятор (теплообменный аппарат) i , где подогревается до 280° , затем нагретый идет во второй аппарат i_1 , где подогревается уже до 400° . Из второго теплообменного аппарата i_1 нагретый газ по трубе b поступает в первый контактный аппарат H и проходит его сверху вниз. В контактном аппарате устроены полки, на которых положен рыхлым слоем платинированный асбест.

Пройдя первый контактный аппарат, горячий газ, в котором окислялось около 80% SO_2 , имея температуру около 560° , поступает по трубе d в терморегулятор i , где отдает часть тепла газу, идущему в первый контактный аппарат. Из терморегулятора i_1 газ, охладившись до 400° , по трубе e поступает во второй контактный аппарат H_1 , где процесс контактирования протекает при $430—450^\circ$. Из второго контактного аппарата горячий газ по трубе f поступает в первый (по ходу газа) терморегулятор i , где отдает свое тепло холодному газу, охлаждаясь до 200° . Затем газ поступает в ангидридный холодильник K . При пуске контактной системы закрывают вентиль p , открывают вентиль n и газ пускают по трубе t в огневой подогреватель P . Там газ подогревают с помощью топки S до температуры 400° и по трубе m

горячий газ впускают в первый контактный аппарат *H*. Как только процесс установился, так огневой подогреватель *P* выключают, и нагревание газа осуществляют через терморегуляторы *i* и *i*₁.

Во втором контактном аппарате платины содержится более на 50%, чем в первом (т. е. отношение количества платины первого аппарата ко второму составляет 2 : 3). Хотя на долю второго контактного аппарата остается для выработки всего 20% SO₂ от всего количества SO₂, содержащегося в газе, тем не менее платины во втором аппарате загружено больше, что объясняется более низкой температурой реакции, а следовательно и меньшей ее скоростью.

Таким образом платина во втором контактном аппарате работает в шесть раз медленнее, чем в первом.

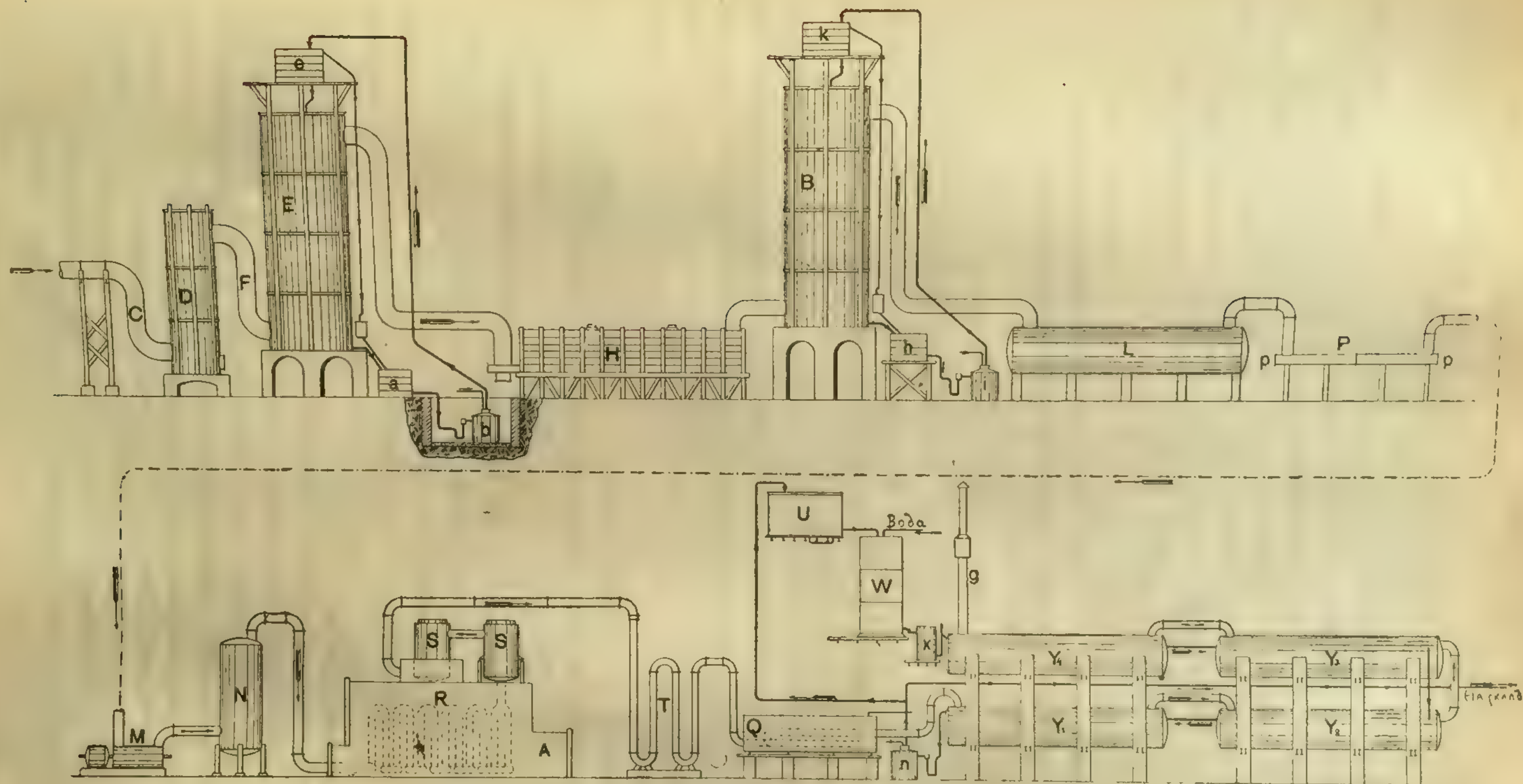
Общий процент превращения SO₂ в SO₃ в контактных аппаратах Герресгоффа-Байера составляет около 95—97%.

Вместо платинированного асбеста в этой системе применяют иногда керамиковые цилиндрики, на которых осажден тонкий слой платины. В самое последнее время за границей применяют особый метод платинирования асбестовых волокон. Этот метод дает возможность при малом расходе платины получить большое количество платинированного асбеста, т. е. платину распределяют на большой поверхности. Такой способ платинирования дает возможность получить весьма активную массу, одни кг которой в сутки дает до 4 т SO₃.

Способ Грилло-Шредера. Способ Грилло-Шредера существенно отличается от вышеописанных трех весьма сходных между собою контактных способов получения серной кислоты.

Способ Грилло-Шредера был введен впервые в Германии в 90-х годах прошлого столетия. Благодаря несложной конструкции аппаратов, простоте ухода за ними и относительно низкой стоимости сооружения способ Грилло-Шредера является наиболее распространенным способом как за границей, так и у нас в СССР.

На фиг. 137 дана схема контактного завода по способу Грилло-Шредера. Печной газ очищается в пыльной камере и по длинной сперва чугунной, потом свинцовой трубе *C* поступает в свинцовую полую башню *D*; длинный трубопровод и полая башня *D* служат для охлаждения горячего газа, вышедшего из пыльной камеры. За полой башней находятся аппараты, предназначенные для очистки печного газа от примесей. Сперва газ поступает в башню *E*, сделанную из листового свинца и насаженную коксом, который периодически орошается серной кислотой крепостью в 25—35° Вé. Газ поступает снизу по трубе *F*, а сверху происходит орошение кокса серной кислотой до 10—12 раз в сутки. Смоченный серной кислотой кокс улавливает из газа примеси, которые при следующем орошении смываются серной кислотой. Вследствие содержания в печных газах SO₃ и паров



Фиг. 137.

воды, серная кислота, орошающая башню, крепнет и увеличивается в объеме. Постоянно циркулирует одна и та же серная кислота, которая водой доводится до первоначальной крепости в $25—35^{\circ}$ В \acute{e} , и часть ее вследствие указанного увеличения объема выводится из цикла. Вытекающая из башни кислота попадает в бак *a*, откуда самоотекот поступает в автоматическую монтежу *b*, подающую серную кислоту в бак *e*, находящийся под башней *E* и предназначенный для орошающей башню серной кислоты.

Из башни *E* газ поступает в фильтр *H*, представляющий собою деревянный ящик, опаянный свинцом и заполненный коксом. В этом фильтре происходит улавливание частичек воды, механически увлеченных из башни *E* движущимся газом.

Из фильтра *H* газы поступают в сушильную башню *B*, сделанную из листового свинца и насаженную коксом, который периодически орошается серной кислотой в $58—60^{\circ}$ В \acute{e} . Сушильная башня орошается от 10 до 15 раз в сутки. *h* — сборный ящик для кислоты, *i* — автоматическая монтежу и *k* — сборный ящик для кислоты на верху сушильной башни.

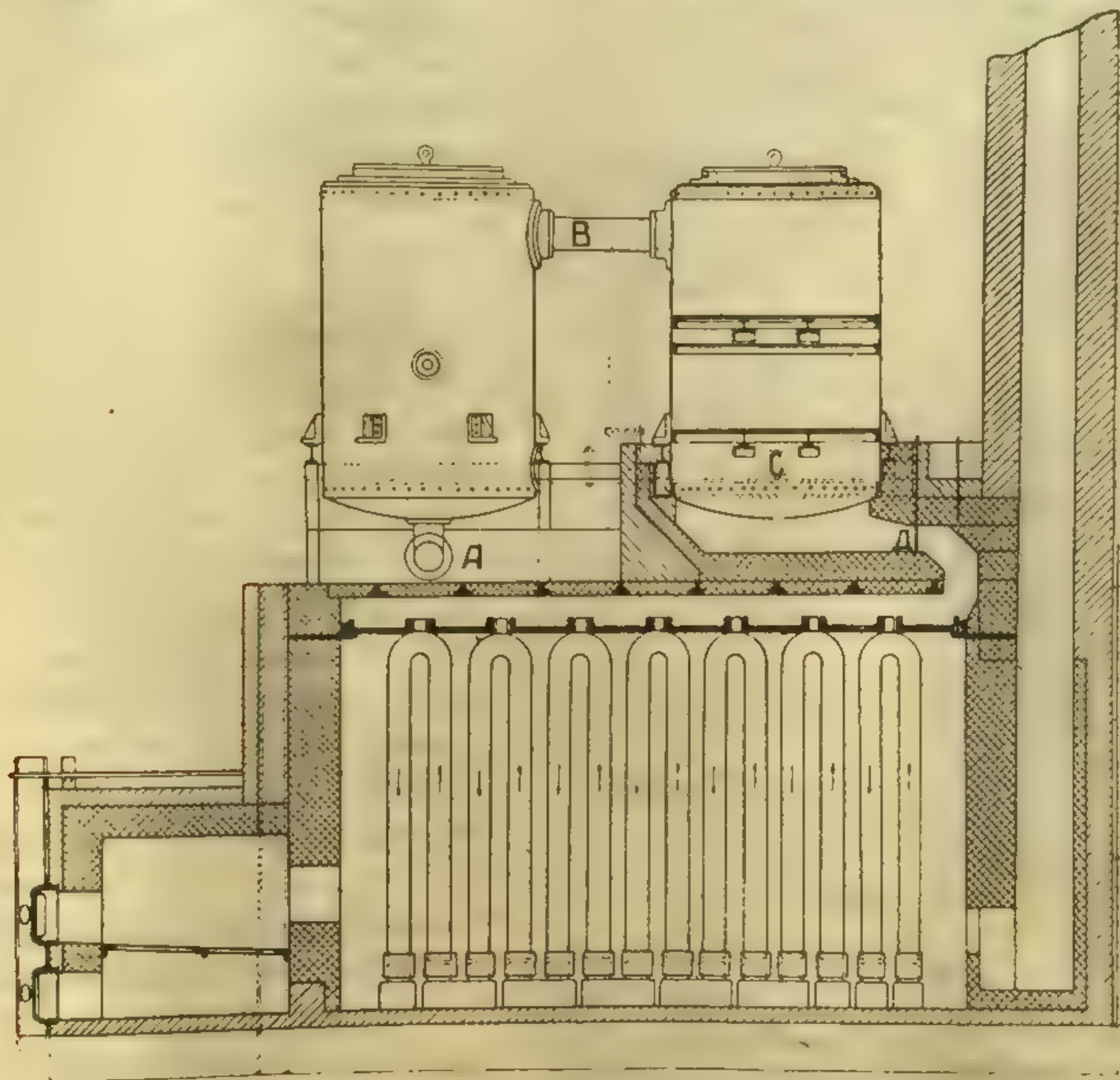
Из сушильной башни газы поступают в фильтр *L*, железный цилиндрический котел, загруженный коксом, а сверху гравием и мелким речным песком. Газ в фильтр поступает снизу под особую решетку, на которую нагружается кокс. Назначение этого фильтра — полное освобождение газов от механически увлекаемой кислоты из сушильной башни.

Из фильтра *L* газы поступают в трубу *P* для оптического анализа, снабженную по концам *p* и *p* стеклами, через которые рассматривают слой газа. При длине трубы в 8—12 м виден слой газа той же длины. При хорошо очищенном газе последний должен быть совершенно прозрачным. Эта труба для оптического анализа дает возможность судить о степени чистоты газа.

Из трубы для оптического анализа газы направляются в компрессор *M*, за которым идет маслоотделитель *N*; назначение маслоотделителя то же, что и в Тентелевской системе.

В дальнейшем газы поступают в огневой калорифер *R*, в котором подогреваются теплотой от сгорания какого-либо топлива до температуры в $330—360^{\circ}$. Подогретые газы поступают в два последовательно соединенных контактных аппарата *S* и *S*, представляющих собою цилиндрические котлы с двумя дырчатыми полками, на которые загружается платинированный сернокислый магний. $MgSO_4$ является только „носителем“ платины, т. е. роль его аналогична роли асбеста во всех трех вышеописанных способах. В оба котла загружается около 2880 кг платинированного сернокислого магния, содержащего 5,8 кг металлической платины, что составляет около 0,2% от веса всей массы.

Из контактных аппаратов горячие газы поступают в воздушный ангидридный холодильник T , затем, для полного охлаждения, в холодильник Q , охлаждаемый водой, и наконец в ряд последовательно соединенных абсорберов Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 с поверхностным поглощением. В этих абсорберах газ, содержащий SO_3 , проходит над поглощающей его серной кислотой, налитой в горизонтально по-

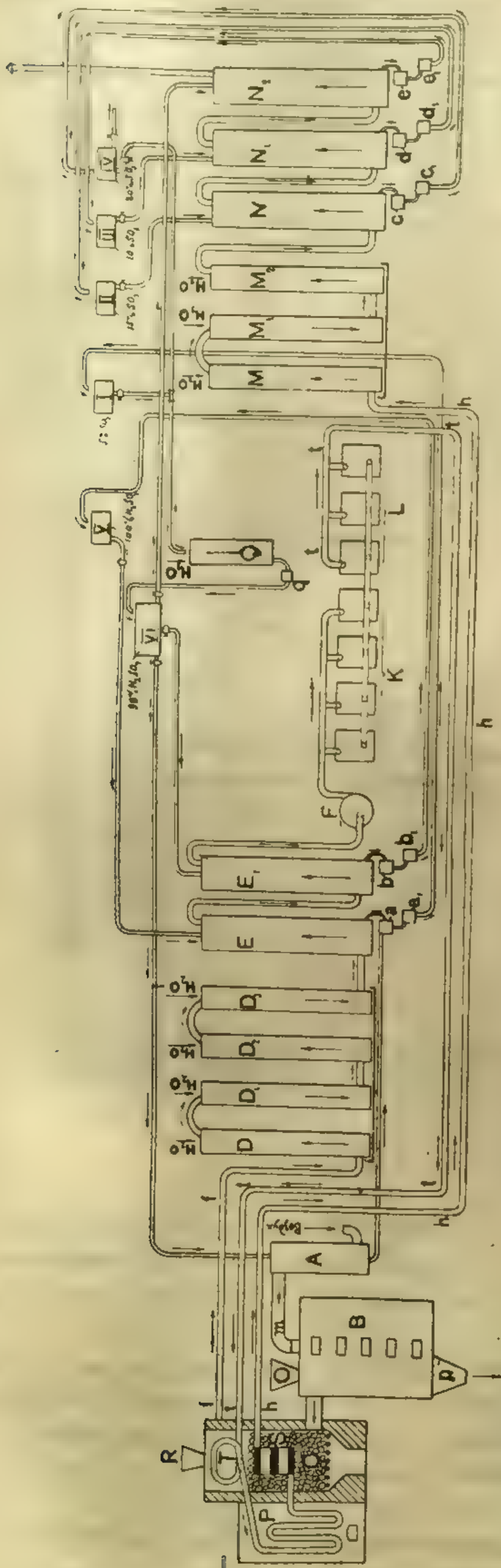


Фиг. 138.

ставленные котлы Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 , являющиеся абсорберами. При поглощении SO_3 в указанных абсорберах соблюден принцип противоток, так же, как и в абсорберах Тентелевской системы. Отработанный газ выходит через трубу g .

Готовый олеум из абсорбера Y_1 поступает в монтежу n и подается частью на склад, частью в бак U , из которого поступает в смеситель W . Здесь олеум смешивается с водой, образуя 96—98%-ную серную кислоту, которая, пройдя холодильник x , поступает для питания абсорбера Y_4 .

Мощность одной контактной системы Грилло-Шредера варьирует от 11 до 15 т моногидрата серной кислоты в сутки.



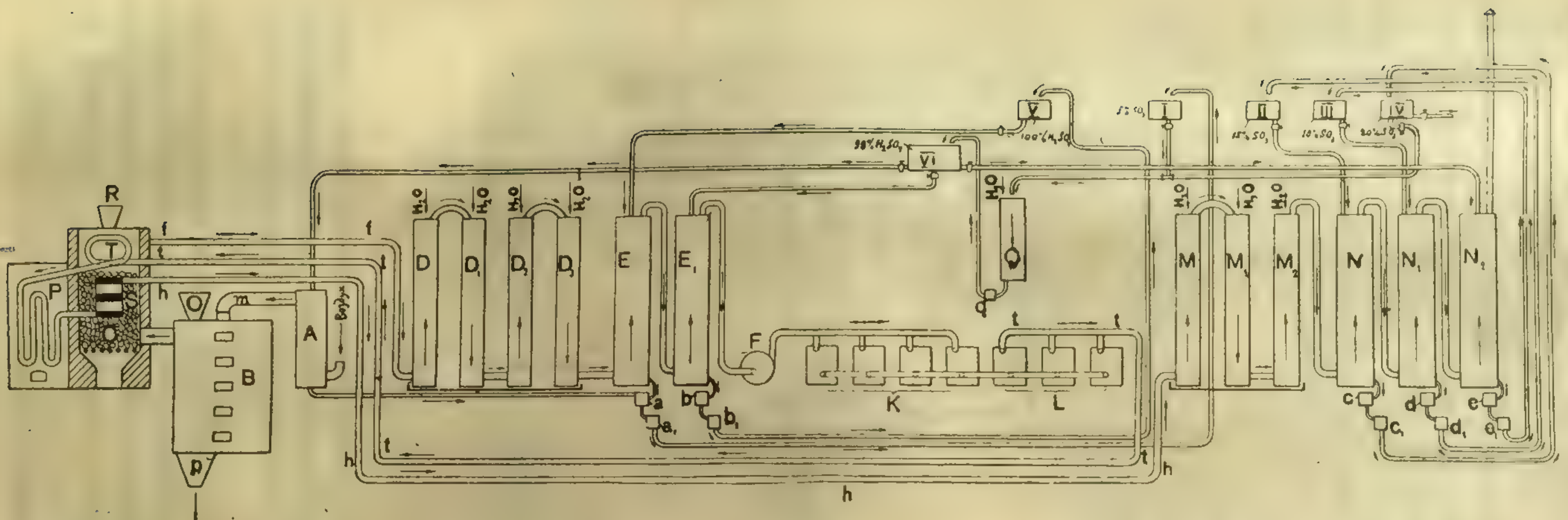
Фиг. 139.

Из всех аппаратов в системе Грилло-Шредера наиболее сложным является огневой калорифер изображенный на фиг. 138. Подлежащие нагреву газы поступают в два ряда параллельно расположенных чугунных труб, которые нагреваются с помощью топки, изображенной на чертеже слева. На калорифере покоятся котлы с контактной массой. Газы поступают в трубу А, проходят первый котел снизу вверх, затем по трубе В поступают во второй котел, который проходят сверху вниз, и затем через трубу поступают в ангидридный холодильник.

Второй контактный котел показан в разрезе.

Способ Союза маннгеймских химических фабрик. В способе Союза маннгеймских химических фабрик (Германия) в качестве катализаторов применяют окись железа в форме колчеданных огарков, а затем платину.

Этот способ в значительной степени отличается от вышеописанных способов не только применением двух различных катализаторов, но и методами очистки и абсорбции газа. Для очистки газа применяют сухие фильтры, а абсорбцию газа совершают в башнях, наполненных кусками гранита, орошаемого поглощающей SO_3 кислотой. На фиг. 139 дана схема Маннгеймского контактного способа.



Фиг. 139.

Из всех аппаратов в системе Грилло-Шредера наиболее сложным является огневой калорифер изображенный на фиг. 138. Подлежащие нагреву газы поступают в два ряда параллельно расположенных чугунных труб, которые нагреваются с помощью топки, изображенной на чертеже слева. На калорифере покоятся котлы с контактной массой. Газы поступают в трубу А, проходят первый котел снизу вверх, затем по трубе В поступают во второй котел, который проходит сверху вниз, и затем через трубу поступают в антидридный холодильник.

Второй контактный котел показан в разрезе.

Способ Союза маннгеймских химических фабрик. В способе Союза маннгеймских химических фабрик (Германия) в качестве катализаторов применяют окись железа в форме колчеданных огарков, а затем платину.

Этот способ в значительной степени отличается от вышеописанных способов не только применением двух различных катализаторов, но и методами очистки и абсорбции газа. Для очистки газа применяют сухие фильтры, а абсорбцию газа совершают в башнях, наполненных кусками гранита, орошаемого поглощающей SO_3 кислотой. На фиг. 139 дана схема Маннгеймского контактного способа.

В — механическая печь для сжигания серного колчедана типа Геррестгоффа. Загрузка колчедана совершается через воронку *О*, эвакуация огарка — через воронку *р*. В полый вал механической печи по трубе *т* поступает сухой воздух, который, охлаждая вал, нагревается и горячим поступает в печь, именно в нижнюю камеру через соответствующие отверстия вала. Для осушки воздуха служит гончарная башня *А*, насаженная кислотоупорными цилиндриками или шарами, орошаемыми 96 — 98%-ной серной кислотой, поступающей из резервуара *VI*. Полученный в печи газ, содержащий, как обычно, около 6 — 7% SO_2 , поступает в шахту *С*, в нижней части которой имеется колосниковая решетка, а наверху воронка *Р*. Шахта загружена крупным колчеданным огарком. Часть SO_2 , находящегося в печном газе, который имеет температуру 600 — 700°, в присутствии колчеданных огарков, как катализатора, окисляется в SO_3 . Обычно окисляется около 50 — 60% SO_2 от всего количества SO_2 , находящегося в печном газе.

Пройдя слой колчеданного огарка по направлению снизу вверх, газ по выходе содержит SO_2 , SO_3 , кислород и азот. Эта смесь горячих газов по трубе *г* поступает в четыре последовательно соединенных железных цилиндрических холодильника *D*, *D*₁, *D*₂ и *D*₃. Внешняя поверхность этих ничем не заполненных холодильников орошается водой, благодаря чему газ, выходящий из последнего холодильника, имеет температуру около 40 — 50°.

Из холодильников *D* газ поступает в два последовательно соединенных абсорбера *E* и *E*₁. Абсорберы представляют собой высокие сделанные из кислотоупорного чугуна цилиндрические башни, в нижней части снабженные колосниковой решеткой, на которую до верха башни нагружается гранит в форме крупных кусков. Сверху гранит абсорбера *E*₁ орошается 96 — 98%-ной серной кислотой, поступающей из резервуара *VI*. Поглощая в абсорбере *E*₁ SO_3 , из абсорбера вытекает 100%-ная серная кислота, которая поступает в холодильник *б*, а из него центробежным насосом *б*₁ подается в резервуар *V* для 100%-й серной кислоты. Из этого резервуара кислота самотеком поступает в абсорбер *E*, в котором поглощает SO_3 и в виде 5%-го олеума стекает в холодильник *а*, из которого насосом *а*₁ подается в резервуар *I*. Процесс поглощения SO_3 кислотой протекает с выделением тепла, почему необходимо применять холодильники *а* и *б*.

Газ, освободившись от SO_3 в абсорберах *E* и *E*₁ и следовательно, содержащий только SO_2 , O и N , поступает в вентилятор *F*, который нагнетает газ в ряд прямоугольных фильтров *K* и *L*. Первые четыре фильтра *K* насажены мелким гранитом, положенным на колосники, под которые поступает газ, проходя слой гранита снизу вверх. Из фильтров *K* газ поступает в аналогичного устройства фильтры *L*, насаженные гранулированным доменным шлаком. Назначение фильтров —

выделить из газа заключающуюся в нем серную кислоту, с которой летит мышьяк, селен и др. примеси, способные „отравить“ платину.

Из фильтров чистый газ по трубе t поступает в подогреватель T , в котором газ подогревается горячим газом, выходящим из шахты C после прохождения слоя колчеданного огарка. Затем газ поступает в калорифер P , состоящий из нескольких рядов вертикальных труб, обогреваемых специальной топкой. В этом так называемом огневом калорифере газ подогревается до температуры $460—480^\circ$, с каковой и поступает в контактный аппарат S , состоящий из 30 горизонтальных платинированных асбестовых сеток. Каждые 10 сеток соединяются в один элемент, который помещен в закрытую чугунную шахту S .

В контактном аппарате оставшийся в газах SO_2 окисляется в SO_3 . Горячий газ по трубе h поступает в ряд последовательно соединенных холодильников M , M_1 и M_2 , где охлаждается, и с температурой в $40—50^\circ$ поступает в три последовательно соединенных абсорбера N , N_1 и N_2 . Абсорбер N_2 орошается 96—98%-ной серной кислотой, которая, поглощая SO_3 , в виде 10%-ного олеума вытекает в холодильник e и насосом e_1 подается в резервуар III для 10%-ного олеума. Из резервуара III 10%-ной олеум поступает во второй абсорбер N_1 , где получается 15%-ный олеум, который проходит холодильник d и насосом d_1 подается в резервуар II.

Из резервуара II 15%-ный олеум поступает в первый абсорбер N , в котором получается 20%-ный олеум, вытекающий в холодильник c . Насос c_1 подает олеум в резервуар IV, откуда олеум поступает в отделение для разливки олеума в бочки или непосредственно поступает в железнодорожные цистерны.

Часть олеума из резервуара IV поступает в гранитную башню Q , где путем смешения его с водой получают 96—98%-ную серную кислоту, применяемую после охлаждения в холодильнике q для орошения сушильной башни для обезвоживания воздуха, поступающего в колчеданную печь и для питания двух абсорберов E_1 и N_2 .

Одна система, оборудованная двумя трехтонными механическими печами, имеет два контактных аппарата, по 30 платинированных асбестовых сеток в каждом. На каждую сетку нанесено 20 г металлической платины, или всего в двух контактных аппаратах находится 1,2 кг платины. Каждая сетка весит около 2 100 г. Таким образом в контактной массе заключается около 1% Pt.

В способе Мангеймских химических фабрик для успешного ведения процесса необходимо применять по возможности сухой колчедан и сухой воздух для его сжигания. Кроме того все аппараты до вентилятора, т.-е. аппараты, работающие под вакуумом, должны быть абсолютно герметичны и не должны пропускать атмосферного воздуха, который обычно содержит влагу. При влажном колчедане и влажном воздухе, образующийся в печах в небольшом количестве SO_3 дает сер-

ную кислоту в форме тумана; эта так называемая „туманнообразная“ серная кислота несет с собой контактные яды (мышьяк, селен и пр.) и с трудом улавливается как в абсорберах, так и в фильтрах. Вследствие этой причины, при эксплуатации Маннгеймской системы необходимо применять сухой колчедан, освобожденный от влаги воздуха, а в качестве катализатора применяют „сухой“ колчеданный огарок.

Применяемая в качестве катализатора окись железа (в форме колчеданных огарков) кроме контактного действия обладает и другим ценным свойством, заключающимся в поглощении находящейся в печеных газах мышьяковистой кислоты. Это поглощение As_2O_3 имеет место при температуре около 700° , не только не понижая контактного действия окиси железа, но наоборот — заметно повышает его.

Колчеданный огарок применяется в форме кусков и получается при обжиге кускового колчедана в печах кильн.

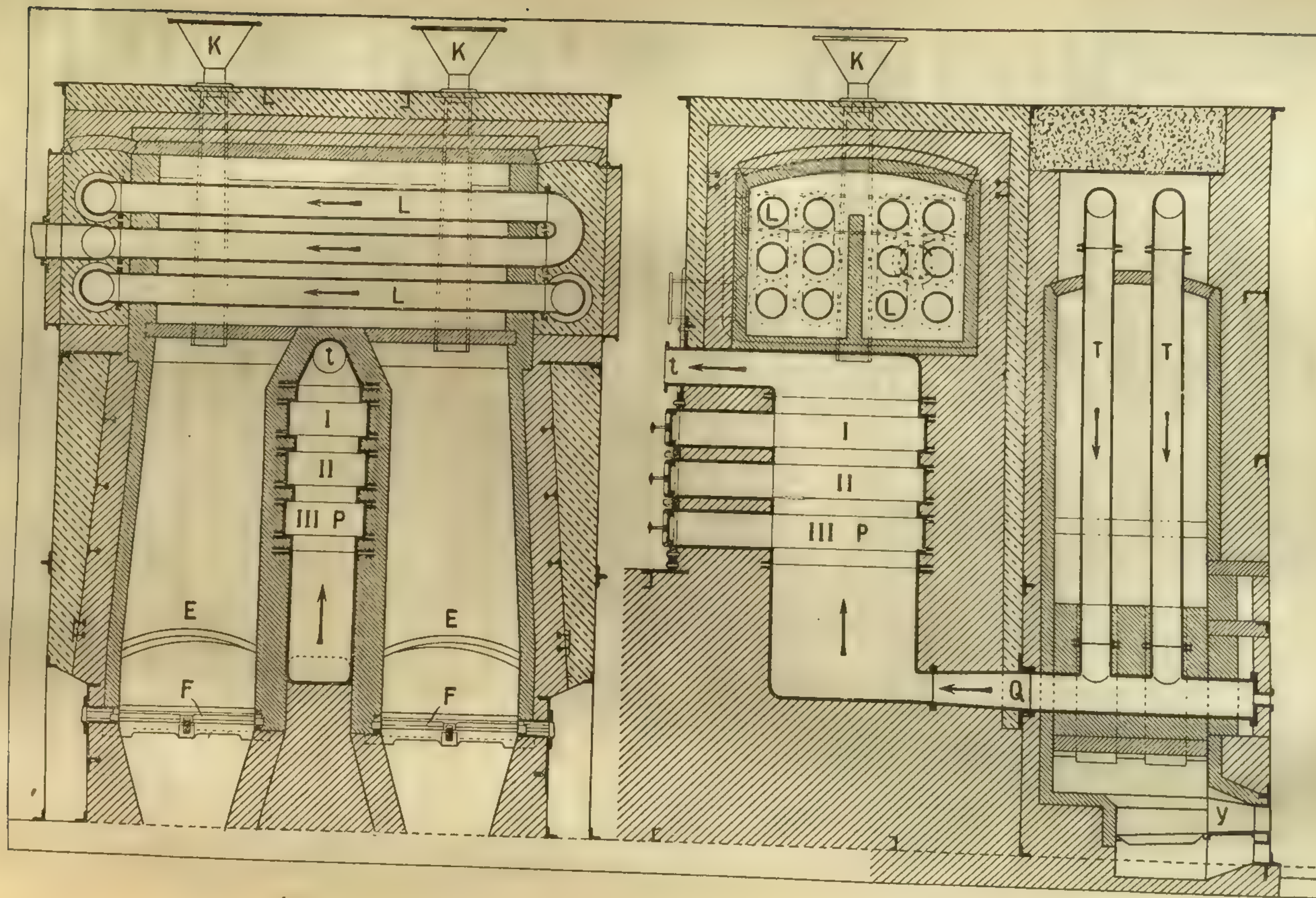
Вследствие этого Маннгеймскую систему наряду с механическими печами обслуживают печи кильн, или же эти печи эксплуатируют при камерных инсталляциях, находящихся на том же заводе.

Вследствие нахождения контактной шахты, наполненной колчеданными огарками, непосредственно за колчеданными печами, наблюдается засорение нижних слоев огарка пылью, почему раза два в сутки находящиеся в нижней части колосники перевертывают, удаляют небольшую часть огарка и извлеченное количество через воронку, находящуюся в верхней части шахты, пополняют введением свежего огарка.

Разрезы шахт с колчеданными огарками, контактного аппарата с платинированными сетками и калориферов для подогрева газа показаны на фиг. 140 и 141. Фиг. 140 представляет разрез вертикальной плоскостью через середину шахт с колчеданным огарком, а фиг. 141 — разрез той же серии аппаратов через середину платиновой контактной шахты.

Из фильтров, наполненных шлаком (см. схему фиг. 139), очищенные газы подогреваются в горизонтальном калорифере $L-L$ теплотой газов, выходящих из шахт E, E , заполненных колчеданными огарками (катализатор). Из этого калорифера газы поступают в огневой калорифер $T-T$, где подогреваются специальной топкой y и по трубе Q поступают в шахту с тремя элементами P (I, II и III), собранными из платинированных асбестовых сеток. Каждый элемент состоит из 10 платинированных, горизонтально расположенных, натянутых в особую раму асбестовых сеток. Следовательно газы идут перпендикулярно плоскости сеток, пронизывают их снизу вверх и выходят через трубу t в холодильник.

Шахты E, E для колчеданных огарков в нижней части имеют вращающиеся колосники F для замены части огарка свежим, который загружается через воронки K, K .



Фиг. 140.

Фиг. 141.

Сравнительная оценка контактных способов получения серной кислоты.

В зависимости от степени очистки печных газов от сопровождающих их примесей, являющихся ядами для катализаторов, процент превращения SO_2 в SO_3 варьирует от 75 до 97.

В способах Тентелевского завода, Баденской анилиновой и содовой фабрики и в способе Герресгоффа-Байера превращение SO_2 в SO_3 достигает обычно 95—97% от теории. Контактная масса, применяемая в этих способах, при правильном ведении процесса в продолжение многих лет (10—15) совершенно не изменяет своего действия и следовательно не требует регенерации.

В указанных системах коэффициент полезного действия, понимая под этим общий процент использования серы в колчедане, достигает 87—99, иногда и выше.

В способе Грилло-Шредера очистка газа менее совершенна, и процент превращения SO_2 в SO_3 достигает 94—96, нередко падая до 90. Несовершенная очистка печных газов в аппаратах, применяемых в способе Грилло-Шредера и следовательно, нахождение в газах контактных ядов постепенно отравляет платиновый катализатор, следствием чего наблюдается падение процента превращения SO_2 в SO_3 . Отравление катализатора заставляет производить периодическую регенерацию контактной массы; регенерация состоит в обработке контактной массы 5%-ным раствором царской водки, промывке водой и просушке ее горячим воздухом. Оживленная таким способом контактная масса дает почти прежний процент превращения SO_2 в SO_3 . Регенерацию катализатора производят примерно один раз в два года.

Коэффициент полезного действия в системе Грилло-Шредера при нормальной работе в среднем составляет 81—83% от теории.

При эксплуатации способа Маннгеймских фабрик, переработка SO_2 в SO_3 на платиновом катализаторе в среднем достигает 75%. Но, принимая во внимание превращение половинного количества SO_2 на железном контакте, превращение SO_2 в SO_3 от первоначально взятого количества SO_2 составляет около 80—85%.

Значительное отравление плохо очищаемыми газами платиновых сеток заставляет применять регенерацию их не менее двух и даже трех раз в течение года. Регенерация сеток сопряжена с потерей платины и с понижением каталитической активности катализатора, что побуждает через каждый год или полтора заменять платинированные сетки новыми.

Коэффициент полезного действия Маннгеймской системы варьирует от 70 до 72%, редко достигая 78.

При эксплуатации Маннгеймской системы часть кислоты, полученная поглощением SO_2 с железного контакта, имеет грязновато-

красный цвет, что объясняется сильным загрязнением ее железом, селеном и др. примесями. При разбавлении этой кислоты до 96—98% и при питании ею крайних абсорберов, как было описано при объяснении схемы процесса, вся кислота получается грязной, в то время как другие вышеописанные нами способы дают относительно чистую и прозрачную кислоту (олеум).

В нижепомещенной таблице приведены некоторые данные, характеризующие вышеописанные системы:

Д а н н ы е	С и с т е м ы				
	Тентелев- ская	Баденская	Герресгоф- фа	Грилло- Шредера	Мангейм- ская
Коэффициент полезного действия .	87—89%	87—89%	87—89%	81—83%	70—72%
Производительность 1 кг в Pt в т SO ₂ в сутки	1,15	1,2	2,8	2,1	5
Расход силы в киловатт-часах на 1 т моногидрата	120	105	70	87	65
Расход топлива в тыс. cal ¹ . . .	—	—	—	9 690	6 870
Потеря Pt на 100 т моногидрата в г	—	—	—	0,2	0,5

Под коэффициентом полезного действия подразумевается процент использования серы, находящейся в сырье.

В смысле утилизации сжигаемой серы, находящейся в сырье, самыми совершенными системами являются Тентелевская, Баденская и Герресгоффа. Самой худшей — Мангеймская. В смысле производительности единицы Pt, загруженной в контактные аппараты, на первом месте стоит Мангеймская система.

Не следует забывать, что в Мангеймской системе почти половина находящегося в газах SO₂ окисляется в первой стадии процесса — на железном катализаторе. Указанная высокая производительность Pt в Мангеймской системе в действительности должна быть уменьшена вдвое, т. е. половину работы окисления SO₂ в SO₃ выполняют колчеданные огарки. Исходя из общей производительности системы, мы все же должны остановиться на цифре, приведенной нами в таблице.

Второе место по производительности платины занимает система

¹ На подогрев газов, идущих на платиновый катализатор.

Герресгоффа-Байера. В смысле расхода энергии на первом месте по экономичности стоит система Герресгоффа-Байера. Наличие в системах Тентелевской, Баденской и Герресгоффа теплообменов исключает расход топлива на подогрев газов. В системах Грилло и Маннгеймской необходима затрата топлива; расход его в Маннгеймской системе ниже, чем в системе Грилло-Шредера.

При сравнении контактных систем следует принять во внимание потерю платины при ее регенерации. В системах Тентелевской, Баденской и Герресгоффа-Байера контактная масса, вследствие хорошей очистки газа работает десятки лет без регенерации. В системах Грилло и Маннгеймской необходима периодическая регенерация контактной массы, которая сопряжена с потерей платины. Наибольшая потеря платины имеет место в Маннгеймской системе (0,5 г на 100 т выработанного моногидрата серной кислоты). При совершенной очистке газа (напр. при применении электрических аппаратов для очистки газов от мышьяка) и в системе Грилло-Шредера потеря платины также не будет иметь места.

Наиболее экономически выгодной системой является система Герресгоффа-Байера. Второе место принадлежит Тентелевской и Баденской системам. Наименее совершенной является Маннгеймская система (низкий коэффициент использования серы, потеря платины при регенерации контактных сеток, расход топлива на подогрев газов).

Несмотря на высокий расход силы и на высокую единовременную затрату платины, система Тентелевского завода относительно выгодна в эксплуатации, ибо дает высокие выходы (87—89% от теории), не требует для подогрева газов топлива, и в процессе производства расход топлива не имеет места. То же самое относится к системам Герресгоффа и Баденской анилиновой и содовой фабрики.

Наименее выгодной является Маннгеймская система, вследствие высокого расхода платины, низкого коэффициента полезного действия и расхода топлива.

В последние годы за границей, как было упомянуто выше, с успехом применяют ванадиевый катализатор. В Америке с ванадиевым катализатором работает несколько заводов (завод в Канаде, затем в С.-Луи, работающий по способу Монсанто, в Балтиморе — по способу Сельдона и др.). Ванадиевый катализатор не чувствителен к контактными ядам, в частности к мышьяку. Указанный катализатор не только дешевле платины, но и позволяет применять более дешевые очистительные установки для газа. Процент превращения SO_2 в SO_3 достигает 97—98% от теории, при температуре 400—500° и нормальной концентрации сернистого газа (6—7% SO_2).

Результаты исследования действия платинового и ванадиевых катализаторов при содержании в газе 70% SO_2 при различных скоростях прохождения газа приведены в следующей таблице (работа Нейтаппа):

Д а н н ы е	Pt	Ванадиево серебро			Ванадиевая кислота		
		150	300	500	150	300	500
Скорость газа в см^3 в мин.	150—300	150	300	500	150	300	500
Температура	425°	450°	465°	487°	512°	550°	575°
% превращения SO_2 в SO_3	99,6	97	92,5	86	90	79,5	71,3

Платиновый катализатор применялся в форме платинированного асбеста, содержащего 70% Pt. Прибавление к ванадиевой кислоте небольшого количества ванадиевой меди (активатор) повышает процент превращения SO_2 . Для изготовления ванадиевого катализатора применяют V_2O_5 и различные методы нанесения катализатора на „носитель“ (пемза, инфузорная земля, куски кварца и пр.). В качестве „активаторов“ применяют WO_3 , Mo_2O_3 и др.

В настоящее время техническая мысль работает не только в направлении замены дорого стоящего платинового катализатора другим, но и в приготовлении платинового катализатора высокой активности. В способе Герресгоффа 1 кг Pt в сутки дает 2,8 т SO_3 . Платина, особым способом осажденная на селикагель, дает до 3,5 т SO_3 в сутки (считая также на 1 кг Pt).

Сорта серной кислоты.

В продажу серная кислота поступает различной концентрации и чистоты. Для промышленных целей применяется серная кислота,

Название сорта	Градусы Вё	% H_2SO_4 или SO_3	Химическая формула	Примечания
Аккумуляторная кислота	22—24	24,7—27,3	$\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$	Не должна содержать As, Se и Cl
Камерная кислота	52	62,5	$\text{H}_2\text{SO}_4 + m\text{H}_2\text{O}$	Примеси Fe, окислы азота, Pb, Se и As
Гловерная „	59—60	76—78	$\text{H}_2\text{SO}_4 + p\text{H}_2\text{O}$	Темного цвета, с примесями Fe, Pb, As, Se и окислами азота
Купоросное масло	65,6—65,9	92,5—97	$\text{H}_2\text{SO}_4 + r\text{H}_2\text{O}$	Примеси Fe, Pb и As ¹
Моногидрат	66	98—100	H_2SO_4 ²	Примеси Fe, иногда Pb
Олеум (дымящая кислота)	—	18,5% SO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4 + m\text{SO}_3$	Содержание примесей зависит от способа
Серный ангидрид твердый	—	96—100 SO_3	SO_3	Белая масса, состоящая из игол

¹ Купоросное масло, приготовленное контактным способом, не содержит As и вообще чище купоросного масла, приготовленного из камерной кислоты.

² Содержание воды достигает иногда 2—3%.

содержащая от 20 до 100% H_2SO_4 (моногидрат), олеум и твердый серный ангидрид. Наиболее часто применяется камерная кислота (62 — 65% H_2SO_4), Gloverовая кислота (78% H_2SO_4), купоросное масло (92 — 96% H_2SO_4), моногидрат (98 — 100% H_2SO_4) и олеум (20 — 25% избыточного SO_3). Кислота, содержащая менее 62% H_2SO_4 , и твердый серный ангидрид применяются лишь для некоторых немногих целей промышленности (см. табл. на стр. 236).

Аккумуляторная кислота, приготовленная из камерной очищением ее сероводородом или же приготовленная разбавлением олеума, не должна содержать As и Cl. Кислоту разбавляют дистиллированной водой.

Аккумуляторная кислота применяется для наполнения электрических аккумуляторов и поступает в продажу двух сортов: в форме разбавленной кислоты в 22—24° Вё и в форме крепкой, в 65,5° Вё, которая при применении для аккумуляторов разбавляется дистиллированной водой.

У нас Комитетом по стандартизации, состоящим при СТО, введены следующие стандарты на аккумуляторную кислоту:

Сорта кислоты	Уд. вес	° Вё	Fe %	Твердого остатка %
Аккумуляторная кислота I	1,18 — 1,20	22 — 24	Не более 0,006	Не более 0,5
Аккумуляторная кислота II	1,828 — 1,833	65,5 ± 0,1	„ „ 0,02	„ „ 0,15

Примечание. Кислота должна быть прозрачной и бесцветной. Она не должна содержать Cl, As, Zn, Ni, Co, окислов азота, органических примесей и металлов, осаждаемых сероводородом.

В нижеприведенной таблице даны стандарты на камерную серную кислоту в 52° Вё, на купоросное масло и олеум.

Сорта	Состав	Уд. вес	Вё	H_2SO_4 %	N_2O_5 %	Fe %	As %	Твердого остатка %
Серная кислота техническая		1,555 — 1,572	52° ± 0,5	65,35 ± 0,7%	0,03	0,03	0,02	0,14
Купоросное масло		1,828 — 1,833	65,5 ± 0,1°	92,5 ± 0,5%	—	0,6	0,02	0,2
Олеум (дымщ. кислота)		—	SO_3 % 18,5 ± 0,5	—	—	0,04	—	0,15

Для купоросного масла и олеума, полученных в контактной Мангеймской системе, содержание Fe допускается не более 0,1%. Содержание As в олеуме Мангеймской системы допускается не выше 0,015%.

Камерная кислота обычно бесцветна. Многие заводы выпускают серную кислоту лучшего качества, чем это требуется стандартом. Содержание Fe редко превышает 0,02%, твердого остатка не более 0,06%.

Гловерная кислота грязнее камерной и содержит до 0,03% Fe, до 0,02% Pb и до 0,2% твердого остатка.

Купоросное масло, полученное концентрацией камерной кислоты, содержит обычно не выше 0,04% Fe и до 0,2% твердого остатка.

Купоросное масло, полученное на контактной Тентелевской системе, содержит железа не более 0,01%.

Наиболее чистый олеум получается в системах Герресгоффа-Байера, Баденской и Тентелевской, загрязненный железом и мышьяком — в Мангеймской системе.

Анализ серной кислоты.

В общесоюзных стандартах фигурируют не только качества (технические условия, серной кислоты, но и стандартизованные методы анализов, которые мы и приводим здесь без всяких изменений.

Серная кислота техническая в 52% Вё. Удельный вес определяют рациональным ареометром Бо́ме при 15° С и вычисляют по формуле $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$, где d — удельный вес, n — число градусов Бо́ме, показанных ареометром.

Поправку на температуру вносят по нижеследующим таблицам.

У д е л ь н ы й в е с					
От	До	Изменения для $\pm 1^\circ \text{C}$	От	До	Изменения для $\pm 1^\circ \text{C}$
1,000	1,170	0,0006	1,580	1,750	0,0009
1,170	1,450	0,0007	1,750	1,820	0,0010
1,450	1,580	0,0008	1,820	1,840	0,0008

Г р а д у с ы Б о м е					
От	До	Изменения для $\pm 1^\circ \text{C}$	От	До	Изменения для $\pm 1^\circ \text{C}$
0	30	0,07	45	65	0,05
30	45	0,06	65	66	0,04

Содержание моногидрата (H_2SO_4). Навеску кислоты около 12 г разбавляют водою до 250 куб. см; пипеткой отбирают 50 куб. см и титруют 1 N раствором NaOH при обыкновенной t° ; индикатор — метилоранж.

Содержание азотистого ангидрида (N_2O_5). Предварительно делают качественное испытание на содержание N_2O_5 дифениламином и раствором железного купороса.

Количественное определение производится титрованием 0,1 N раствором марганцево-кислого калия (KMnO_4).

10 куб. см 0,1 N раствора KMnO_4 разбавляют тройным количеством воды, нагревают до 40° , прибавляют из бюретки, при постоянном помешивании, испытуемую кислоту до обесцвечивания.

1 куб. см 0,1 N раствора KMnO_4 соответствует 0,0190 г N_2O_3 .

Содержание железа. Навеску кислоты в 50—100 г разбавляют водою в 4—5 раз; прибавляют азотной кислоты и при нагревании осаждают гидраты окисей железа и алюминия аммиаком, избегая избытка его.

После получасового стояния осадок собирают на фильтр, промывают горячей водой и растворяют на фильтре слабой (1:5) серной кислотой, собирая раствор в колбу емкостью около 300 куб. см. В этой колбе при слабом нагревании восстанавливают металлическим цинком (от 3 до 5 г), свободным от железа, окись железа в закись.

Когда восстановление окончено (проба роданистым калием) и весь цинк растворился, колбу охлаждают и, разбавив ее содержимое водою, титруют 0,1 N раствором KMnO_4 до появления слабозеленого, не исчезающего окрашивания ¹.

При восстановлении во время нагревания и охлаждения колбу закрывают пробкой с резиновым клапаном Бунзена.

1 куб. см 0,1 N раствора KMnO_4 соответствует 0,0056 г Fe.

Примечания: 1) При малых количествах железа его можно определять колориметрически по Люнге. 2) В случае сомнения относительно чистоты цинка делается контрольный опыт на содержание железа с таким же количеством цинка, какое берется для восстановления.

Содержание мышьяка (метод Koelsch'a) — 25 г кислоты разбавляют водою до 200 куб. см и кипятят с 5 куб. см раствора KJ (50 г KJ в 1 л) до появления желтого или коричневого окрашивания жидкости. Затем прибавляют 5 куб. см раствора сернисто-натриевой соли (25 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 1 л), кипятят до удаления SO_2 , охлаждают, разбавляют примерно до 700 куб. см, NaHSO_3 и титруют 0,1 N раствором J. Индикатор — крахмал. 1 куб. см 0,1 N раствора J соответствует 0,003748 г As или 0,004918 г As_2O_3 .

Твердый остаток определяют из навески кислоты в 30—35 г осторожным выпариванием и последующим прокаливанием до постоянного веса.

Купоросное масло. Удельный вес (см. серная кислота техническая).

Содержание моногидрата H_2SO_4 . Навеску купоросного масла около 8—12 г разбавляют водою до 1 л. Пипеткой отбирают 50 куб. см и титруют 1 N раствором NaOH при обыкновенной t° . Индикатор — метилоранж.

Содержание железа (см. серная кислота техническая).

Содержание мышьяка (см. серная кислота техническая).

Твердый остаток (см. серная кислота техническая).

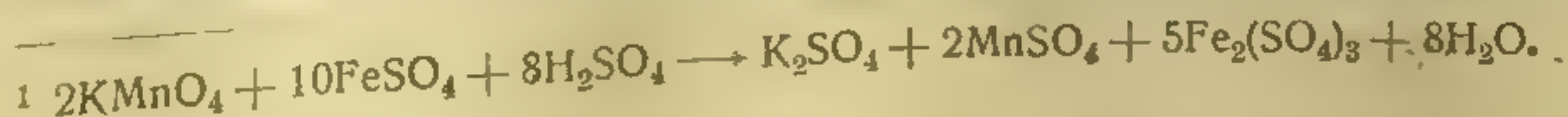
Олеум. **Содержание свободного SO_3 .** Отвешенную с помощью пипетки Люнге-Рей или ампулки с двумя или одним запаивающимся концом навеску олеума в 1—5 г разводят водою соответственно до 250—1000 куб. см, отбирают пипеткой 50 куб. см и титруют 0,1 N раствором NaOH. Индикатор — метилоранж.

Найденную общую кислотность исправляют по определению SO_2 титрованием 0,1 N раствором J. Индикатор — крахмал.

Для титрования SO_2 берут 100 куб. см той же разведенной кислоты.

1 куб. см 0,1 N J соответствует 0,5 см 0,1 N NaOH, или 0,003203 г SO_2 .

Определяя содержание $\text{SO}_3 + \text{SO}_2$ в процентах, остаток принимают за воду и определяют количество SO_3 , соответствующее полученному количеству воды для образования H_2SO_4 . По разности найденного количества SO_3 с поправкой на SO_2 и количества SO_3 , связанного с водою, определяют количество свободного SO_3 .



Примечание. В случае отсутствия или незначительного содержания SO_2 в олеуме содержание свободного SO_3 можно вычислить по таблице Книтча (Knietcsh).

Содержание железа (см. серная кислота техническая).

Содержание мышьяка. Для испытания на мышьяк берут 10 г кислоты и разбавляют ее водой. Испытание производится аппаратом Марша. Зеркало должно отсутствовать.

Содержание хлора. К 20 — 25 куб. см раствора олеума в десятикратном количестве воды прибавляют 1 куб. см 0,1N раствора азотнокислого серебра, AgNO_3 , и перемешивают. Если по истечении 20 мин. не наблюдается опалесценции, то хлор-ион отсутствует.

Содержание азотистого ангидрида. Испытание на отсутствие азотистого ангидрида производится с помощью реакции с крепким раствором железного купороса.

Твердый остаток. Твердый остаток определяют из навески в 20—25 г осторожным выпариванием и последующим прокаливанием до постоянного веса.

В стандарте на олеум не приведено описания пипетки Люнге-Рей (Lunge-Rey), устройство которой мы здесь опишем.

Пипетка снабжена (фиг. 142) кранами *a* и *c*, которые должны без всякой смазки не пропускать жидкости и плотно держаться. Закрыв кран *a* при открытом кране *c*, в шарике *b* производят разрежение, во время которого кран *c* запирают. Оттянутый конец трубки погружают в кислоту (или в олеум), кран *a* открывают, и кислота, благодаря разрежению, входит в пипетку. Кислота ни в коем случае не должна доходить до *a*.

Пары анализируемой жидкости (при анализе олеума) задерживаются в шарике *b*. По закрытии крана *a* снаружи пипетку протирают (напр., фильтровальной бумагой), вставляют в предохранительную трубку *d* и взвешивают. После взвешивания пипетку вынимают из сосуда *d*, опускают пипетку в воду и открытием крана *a* дают возможность содержимому пипетки постепенно стечь.

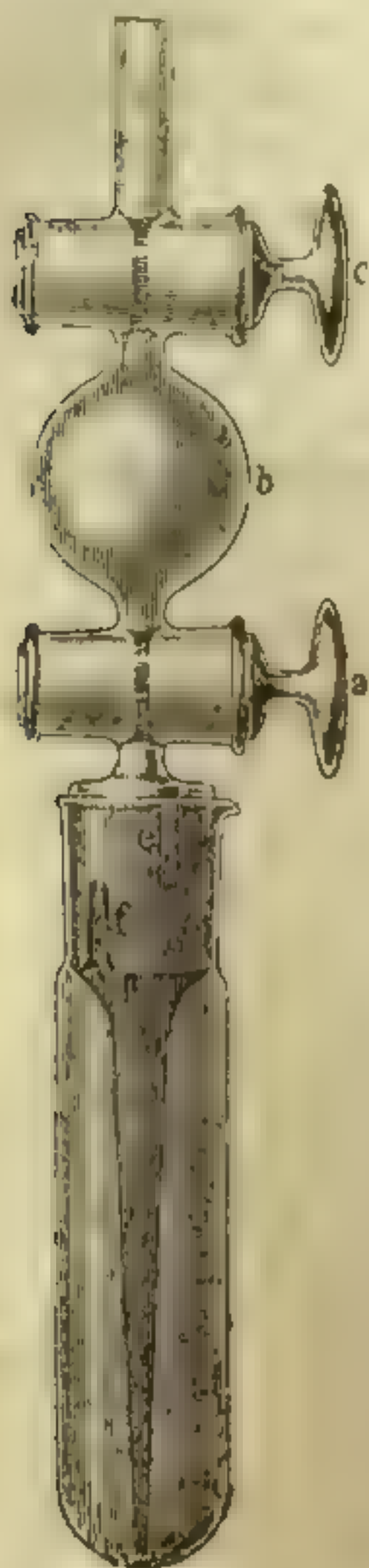
Для полного удаления анализируемой жидкости в верхнюю трубку вводят немного воды, оставляя ее там некоторое время, а затем спускают и еще раз тщательно промывают шарик *b* и оттянутую трубку.

При анализе купоросного масла, моногидрата и олеума достаточно взять навеску в 0,5—1 г.

При взвешивании камерной кислоты можно пользоваться обыкновенными маленькими стаканчиками с притертой крышкой, ибо камерная кислота не так быстро притягивает влагу, как купоросное масло и олеум.

С целью быстрого определения SO_3 в олеуме применяют метод титрования олеума 98%-ной серной кислотой до прекращения выделения паров SO_3 . При приливании к олеуму 98%-ной серной кислоты вода, находящаяся в кислоте, с SO_3 олеума будет давать моногидрат. Наступит момент, когда вся вода, находящаяся в 98%-ной серной кислоте, соединится с избыточным SO_3 олеума и выделение паров прекратится.

По количеству истраченного для титрования 98%-ной серной кислоты по таблицам определяют процент SO_3 в олеуме.



Фиг. 142.

ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ SO_3 В ОЛЕУМЕ.

Пошло на титрование моногидрата	Содержится SO_3 в олеуме %	Пошло на титрование моногидрата	Содержится SO_3 в олеуме %
10 куб. см	17,8	14,0 куб. см	24,4
10,5 " "	18,6	14,5 " "	25,2
11,0 " "	19,4	15,0 " "	26,0
11,5 " "	20,3	15,5 " "	26,8
12,0 " "	21,0	16,0 " "	27,5
12,5 " "	21,9	16,5 " "	28,4
13,0 " "	22,7	17,0 " "	29,2
13,5 " "	23,5		

Данная таблица составлена для титрования олеума 98%-ной серной кислотой.

Пипеткой более или менее точно отбирают 5 куб. см исследуемого олеума, переливают в стакан и из бюретки приливают постепенно моногидрат до исчезновения выделения дыма SO_3 .

Если напр. было спущено из бюретки 12 куб. см 98%-ной серной кислоты, то по таблице мы находим крепость олеума в 21%. Ясно, конечно, что если брать двойное количество олеума, т. е. 10 куб. см, то числа правого столбца должны быть удвоены.

С таким же успехом можно титровать и моногидрат олеумом для определения процента H_2SO_4 в моногидрате.

ТАБЛИЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕНТА H_2SO_4 В МОНОГИДРАТЕ.

Пошло на титрование	Содержится % H_2SO_4 в моногидрате	Пошло на титрование	Содержится % H_2SO_4 в моногидрате
12,4 куб. см	95,0	27,6 куб. см	97,6
13,8 " "	95,2	28,8 " "	97,8
14,6 " "	95,4	30,2 " "	98,0
15,9 " "	95,6	32,4 " "	98,2
16,4 " "	95,8	34,8 " "	98,4
17,8 " "	96,0	39,2 " "	98,6
18,4 " "	96,2	41,6 " "	98,8
19,2 " "	96,4	46,5 " "	99,0
20,8 " "	96,6	54,7 " "	99,2
21,6 " "	96,8	60,3 " "	99,4
23,5 " "	97,0	69,4 " "	99,6
25,2 " "	97,2	83,5 " "	99,8
26,1 " "	97,4	102,4 " "	100,0

Для титрования берется 10 куб. см исследуемого моногидрата и приливается олеум, точно содержащий 25% избыточного SO_3 , до появления дыма.

Аккумуляторная кислота. Удельный вес (см. серная кислота техническая).

Содержание железа (см. серная кислота техническая).

Содержание мышьяка. Для испытания на мышьяк берут 10 г кислоты и разбавляют ее водой. Испытание производится аппаратом Марша. Зеркало должно отсутствовать.

Содержание хлора. К 20 — 25 куб. см раствора аккумуляторной кислоты в десятикратном количестве воды прибавляют 1 куб. см 0,1 N раствора азотнокислого серебра (AgNO_3) и перемешивают. Если по истечении 10 минут не наблюдается опалесценции — хлор-ион отсутствует.

Содержание азотистого ангидрида. Испытание на отсутствие азотистого ангидрида производят с помощью реакции с крепким раствором железного купороса.

Качественное испытание на присутствие аммиака производят действием NaOH при нагревании.

Органические примеси определяют прибавлением 2 — 3 капель 0,1 N раствора KMnO_4 к 10 куб. см кислоты. Раствор не должен обесцвечиваться.

Твердый остаток определяют из навески 20 — 25 г осторожным выпариванием аккумуляторной кислоты и последующим прокаливанием до постоянного веса.

Укупорка и транспорт серной кислоты.

В зависимости от концентрации серной кислоты применяют различную тару. Камерную, а также аккумуляторную серную кислоту транспортируют в стеклянных бутылках, поставленных в плетеные (из прутьев) корзины. Пространство между бутылками и внутренней поверхностью корзины заполняют соломой, реже для этой цели применяют древесную стружку. За границей нередко вместо плетеных корзин пользуются корзинами из железных полос или прутьев.

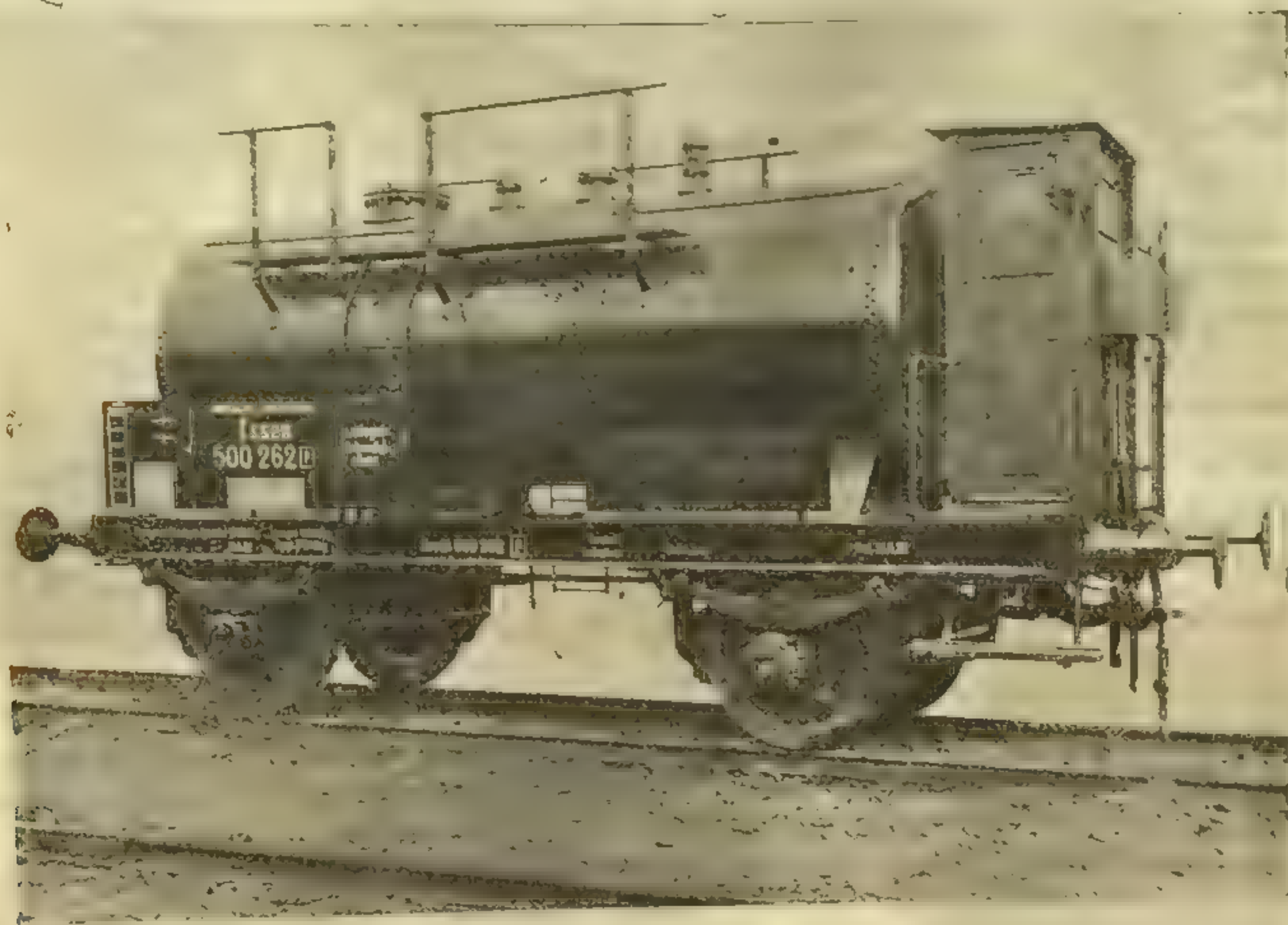
Купоросное масло транспортируют в стеклянных бутылках или баллонах. Однако чаще транспорт купоросного масла осуществляют в железных бочках, вмещающих 500—600 кг кислоты. Крепкая серная кислота (купоросное масло, моногидрат и олеум) не разрушает железо, поэтому последнее с успехом и применяется для транспорта крепкой серной кислоты. Олеум также транспортируют в железных бочках.

Как купоросное масло, так и олеум транспортируют также в железных цистернах, по внешнему виду несколько напоминающих цистерны для транспорта нефти. В цистернах вмещается от 15 до 20 т кислоты (нормально 16,5 т).

Такая цистерна изображена на фиг. 143. Она склепана из котельного железа и имеет приспособления для выкачивания из нее кислоты. В верхней части цистерны видны штуцера. От одного из штуцеров внутри цистерны идет труба, немного не доходящая до дна цистерны. Путем нагнетания под давлением по другому штуцеру воздуха кислоту по трубе, не доходящей до дна цистерны, выдавливают из нее. К штуцеру, из которого выходит кислота, прикрепляют губкой стальной рукав, обложенный внутри резиной, и этот рукав соединяют с трубой, в которую должна идти кислота. Таким образом цистерна работает как монтежю. В нижней части цистерны имеется кран для спуска кислоты, если приемники для кислоты находятся в земле.

При перевозке крепкой серной кислоты в баржах последние

также делают из котельного железа. Внутри их разделяют перегородками, не достигающими до дна баржи. Это делается во избежание расплескивания (волнообразования) при качке баржи. Транспорт серной кислоты в баржах применяется сравнительно редко.



Фиг. 143.

Статистика производства серной кислоты.

Мировой масштаб производства серной кислоты в последние годы составляет около 15 — 16 млн. *т* моногидрата серной кислоты в год. Однако годовая мощность всех сернокислотных заводов превышает 20 миллионов *т* моногидрата серной кислоты. На долю серной кислоты, изготовляемой камерным способом, приходится около 70% и остальные 30% на долю контактной кислоты.

В нижеприведенной таблице дана статистика производства серной кислоты (100%-ной) в различных государствах в тысячах *т*:

Страны	1913 г.	1925 г.	Страны	1913 г.	1925 г.
Германия	2 700	1 880	Швеция	140	140
Англия	1 800	1 300	Россия и СССР	264 ¹	156 ²
Соед. Штаты	3 100	6 300	Югославия	—	100
Франция	1 480	1 840	Чехо-Словакия	120	210
Бельгия	580	740	Венгрия	—	80
Голландия	60	150	Австрия	—	70
Польша и Данциг	100	320	Швейцария	50	50
Испания	?	230	Италия	770	1 075
Дания	100	175			

¹ Для территории современной СССР производительность составляла 245 000 *т*.

² Данные для 1925/26 года (с 1/X 1925 г. по 1/X 1926 г.). В 1926/27 году было выработано 169 000 *т* моногидрата серной кислоты, в 1927/28 году — около 190 000 *т*.

Производство серной кислоты в главнейших странах в последние годы выразилось следующими данными (в тыс. *т*):

Страны	1927 г.	1928 г.	Страны	1927 г.	1928 г.
САСШ	6 935	7 223	Англия	1 580	1 630
Германия	2 040	2 130	Франция	1 960	2 300

Крайне интересны данные выработки серной кислоты в моногидрате на тысячу населения (в *т*):

Страны	1913 г.	1920 г.	1923 г.	1925 г.	1928 г.
Соединенные Штаты	26,10	32,71	39,6	50,30	60,70
Германия	25,55	12,76	16,7	27,09	33,02
Англия	23,00	23,40	18,29	26,53	33,54
Россия и СССР	1,40	—	0,48	1,09 ¹	1,59

Громадное количество серной кислоты расходуется на изготовление суперфосфатов. Например из выработанных в 1910 году 6 260 000 *т* серной кислоты более 3 000 000 *т* было израсходовано на производство суперфосфатов.

В Соед. Штатах на производство минеральных удобрений в настоящее время расходуется около 30% серной кислоты от всей выработки. Около 20% расходуется на очистку продуктов перегонки нефти. Остальные 50% расходуются на производство красящих и взрывчатых веществ и другие производства. Из выработанных в 1927 г. в САСШ 6 935 000 *т* серной кислоты на приготовление искусственных удобрений было израсходовано 1 925 000 *т* (т. е. около 28%), на очистку нефти — 1 350 000 *т* (около 20%).

Рост производства серной кислоты в дореволюционной России виден из следующих данных (в *т*):

Крепость кислоты	1910 г.	1912 г.	1916 г.
Камерной кислоты в 52° Вё	165 800	189 100	264 430
Контактной кислоты	9 180	10 520	83 480

Ввоз серной кислоты в довоенную Россию был незначительным и не превышал 1—2% от отечественной выработки.

Сернокислотные заводы в СССР расположены в центральном районе, на юге (в Донбассе), на севере (район Ленинграда), по рекам Волге и Каме, на Урале и в Баку. Сернокислотных заводов в Сибири не имеется.

В последние годы число сернокислотных заводов достигло колоссальных цифр. Большое количество заводов было сооружено во время войны (1915—1918 гг.). Рост количества заводов виден из следующих данных: в Германии 121 (1912 г.), из которых

¹ Для 1925/26 года; для 1926/27 года — около 1,15 *т*.

98 камерных и 23 контактных¹; в Великобритании — 240 (1913 г.), из которых 166 камерных и 74 контактных; во Франции — 73 завода (1911 г.); в Северо-Амер. Соед. Штатах — 250 заводов (1919 г.), из которых 187 камерных и 63 контактных. В Канаде шесть (1926 г.) крупных заводов (производительность их в 1926 г. составляла 98 170 т). В России — 56 заводов (1916 г.), из которых 38 камерных и 18 контактных. В 1917 году в РСФСР находился 51 сернокислотный завод: из них 33 изготавливали серную кислоту камерным способом, 13 — контактным и 5 заводов имели как камерные, так и контактные установки.

В настоящее время в СССР имеется 28 действующих сернокислотных заводов; из них — 11 камерных, 12 контактных и 5 оборудованных как камерными, так и контактными установками.

Камерных систем (прямоугольные камеры) у нас в настоящее время насчитывается 26; три башенных системы Петерсена. Контактных систем Грилло-Шредера — 15, Тентелевских — 15, Герресгоффа-Байера — 4 и Мангеймских — 2. Почти все камерные заводы имеют установки для концентрирования серной кислоты (почти исключительно работают аппараты Кесслера, и лишь один завод концентрирует кислоту в башнях Гайяра).

Громадное большинство наших сернокислотных заводов сжигает серный колчедан в механических печах (по преимуществу в печах Герресгоффа). Часть заводов перешла на десятитонные печи Гумбольта.

ЛИТЕРАТУРА ПО СЕРНОЙ КИСЛОТЕ.

- Серные колчеданы СССР, под редакцией акад. А. Ферсмана, изд. 1927 г.
А. Ферсман, Колчедан, статья в сборнике „Нерудные ископаемые“, том II, стр. 143, 1927 г.
Н. Тихонович, Серный и медный колчеданы, статья в сборнике „Источники минерального сырья для химической промышленности“, т. II, 1928 г.
С. Вольфович, Минеральное сырье, 1927 г.
M. Ilgner, Die Rohstoffversorgung der deutschen Schwefelsäure-Industrie, 1923 г.
П. Лукьянов и Бочвар, Минералогический анализ сульфидных руд, журн., „Минеральное сырье“, 1927, № 12.
Д. Щербаков, Сера, статья в сборнике „Нерудные ископаемые“, т. II, стр. 539, 1927 г.
Н. Юшкевич, Обследование газов ватер-жакетных печей, журнал „Минеральное сырье“, № 1, 1928 г.
W y l d, Sulphuric acid and the manufacture of Sulphur dioxide, 1923 г.
П. Лукьянов, Механические печи для сжигания серного колчедана, 1920 г.
Его же, Современные механические печи для обжига сульфидных руд, „Журнал химич. промышленности“, № 8, 1927 г.
G. Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, в двух томах, изд. 1916 г.
W. W y l d, Sulphuric acid (Chamber-process), 1924 г.
De Jussien, Évolution de la fabrication de l'acide sulfurique, 1927 г.
B. Waeser, Schwefelsäure, Sulfat und Salzsäure, 1927 г.
O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, т. II, стр. 1—12, 177—227. 1925 г.
B. Waeser, Schwefelsäure (см. статью в „Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige“ — Muspratt), стр. 976, 1927 г.

¹ Смешанный завод, т. е. завод, оборудованный камерными и контактными установками, рассматривается нами как один камерный и один контактный заводы.

- Parrisch, Sulphuric acid reaction chambers, 1925 г.
Wolf a. Larison, American sulphuric acid practice, 1921 г.
Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, том X, 1922 г. Статьи Ditz'a и Wolff'a.
Walls a. Fogg, The manufacture of sulphuric acid in the United States, 1920 г.
В. Залесский, Теория камерного процесса, „Журнал химич. промышленности“, № 16, 1926 г.; № 1, 1927 г.
L. Pierron, L'acide sulfurique — chambres de plomb, 1929 г.
П. Лукьянов, Пульверизация воды в свинцовые камеры, там же, т. III, № 13/19 и 14/40.
Graire, Исследование механизма образования серной кислоты, „Журнал химич. промышленности“, № 13 (19), 1926.
П. Лукьянов, Стандартизация продуктов основной химической промышленности, 1928.
Н. Юшкевич, Производство серной кислоты в Германии, „Журнал химич. промышленности“, №№ 4 — 5 за 1925/26 г.; № 8, 10 — 11 за 1926 г.; № 1, 1927 г.
П. Лукьянов, Современное состояние производства серной кислоты в Западной Европе и Америке, „Вестник химич. промышл.“, № 1 — 2, 1923 г.
Parrisch a. Snelling, Sulphuric acid concentration, в двух частях, 1924 г.
J. Parkes, The concentration of sulphuric acid, 1924 г.
В. Шульц, Изучение работы аппарата Кесслера, „Журн. химич. промышленности“, № 3, 1929 г.
П. Лукьянов, Производство серной кислоты методом контактного окисления, 1922 г.
F. Milles, Sulphuric acid (contact process), 1924 г.
П. Федотьев, Технический анализ минеральных веществ, выпуск IV, 1926 г.
Neumann, Panzler, Goebe, О катализаторах для контактного процесса получения серной кислоты, „Zeitschr. Electrochem. u. angew. phys. Chem.“, № 34, 1928.
Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, том I, стр. 684, 1921 г.
Sullivan, Sulphuric acid handbook, 1918 г.

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ.

В настоящее время основным сырьем для получения азотной кислоты служит главным образом азот воздуха. Азот применяется или непосредственно для получения окислов азота путем сжигания его в пламени вольтовой дуги и последующим превращением полученных окислов азота в азотную кислоту, или же азот служит исходным веществом для получения синтетического аммиака; последний изготовляется из смеси газов, состоящей из трех объемов водорода и одного объема азота. Азот добывают из воздуха ¹.

В прошлом столетии для фабрикации азотной кислоты в качестве сырья применялась исключительно натровая (чилийская) селитра.

Итак практика располагает следующими тремя способами:

1. Способ получения окислов азота непосредственно из воздуха сжиганием азота воздуха в пламени вольтовой дуги и последующим превращением окислов азота в азотную кислоту (так называемый дуговой способ).

2. Способ получения окислов азота окислением аммиака в присутствии катализаторов и последующим превращением окислов азота в азотную кислоту.

3. Способ получения азотной кислоты из природной селитры, разложением ее серной кислотой.

При эксплуатации 2-го способа необходимый аммиак ² может быть получен пятью методами: а) при коксовании каменных углей и газификации торфа; б) непосредственно синтезом из элементов; в) из кальций-цианамиды; д) из цианистого натрия; е) из нитрида алюминия.

На практике однако применяют лишь первые два способа. Способ получения аммиака из кальций-цианамиды теперь оставлен, как экономически невыгодный, а последние два способа не имеют еще достаточно разработанной технологии, чтобы эксплуатироваться в крупном масштабе.

¹ В настоящее время элементарный азот, не содержащий кислорода, добывают из жидкого воздуха. Разделение азота от кислорода основано на различной точке кипения этих сгущенных газов.

² О способах получения синтетического аммиака см. вторую часть курса „Производство щелочей“, второе издание.

Прежде чем излагать краткие сведения по истории производства азотной кислоты и описывать современные методы производства, следует остановиться вообще на азотной проблеме, которая имеет исключительно важное значение как для мирной промышленности, так и для промышленности военного времени. Без правильного разрешения азотной проблемы невозможна правильная постановка сельского хозяйства, так как азот (в связанном виде) является необходимым элементом в удобрительных туках, а приготовление взрывчатых веществ без азота невозможно.

В прошлом столетии в качестве источников азота применялись природная (чилийская) селитра и аммиак, полученный при коксовании каменных углей. Таким образом продукция азот содержащих веществ была в прямой зависимости от добычи чилийской селитры и от масштаба коксования каменного угля. В начале настоящего столетия начал эксплуатироваться новый способ получения азот содержащих веществ, для которых азот заимствовался из воздуха. Этот способ — сжигание азота воздуха в вольтовой дуге — дал возможность получать азотную кислоту и азотнокислые соли (кальциевую селитру). Дуговой способ был первым способом „фиксации“ азота воздуха.

Почти одновременно с этим способом осуществлен способ фиксации атмосферного азота в форме кальций-цианамид, развитие производства которого шло крупными шагами, ибо кальций-цианамид требовался для удобрения полей. Возможность получения из кальций-цианамид аммиака и разработка метода получения из аммиака азотной кислоты еще в большей степени содействовали развитию производства кальций-цианамид.

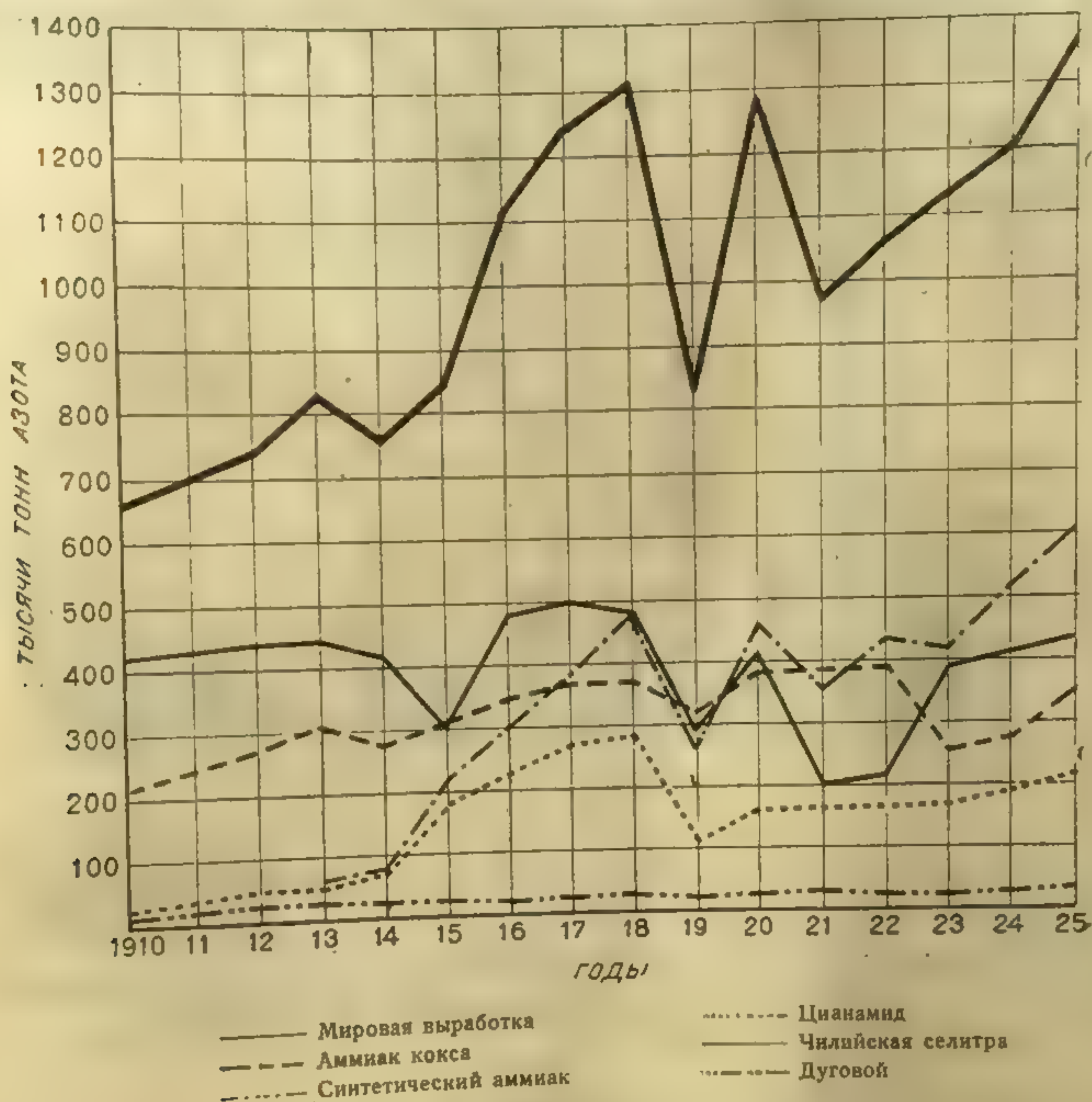
В 1913 году в Германии был впервые осуществлен новый способ фиксации атмосферного азота в форме аммиака. Этот способ впоследствии стал эксплуатироваться во многих странах и оказался экономически наиболее выгодным способом фиксации атмосферного азота.

На диаграмме (фиг. 144) показана динамика выработки азот содержащих продуктов в пересчете на элементарный азот. Как видно из диаграммы, природная селитра еще имеет крупное значение в общем балансе азот содержащих веществ. Фиксация атмосферного азота в форме аммиака развивается быстрым темпом и в 1922 году по масштабу производства синтетического аммиака уже стоит на первом месте. Производство норвежской селитры, т. е. так называемый „дуговой способ“, стоит в последние годы на одном уровне, не превышая 30 000 т фиксированного азота в год.

В производстве кальций-цианамид мы наблюдаем тенденцию к повышению до 1920 года; в последние годы от постройки цианамидных заводов постепенно отказываются, предпочитая фиксировать азот в форме аммиака, переводя последний в сульфат-аммоний

$[2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ или же окисляя аммиак в азотную кислоту, которую в дальнейшем превращают в какую-либо соль $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NaNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$ и др.].

Производство аммиака из каменных углей находится в прямой зависимости от масштаба коксового и газового производств.



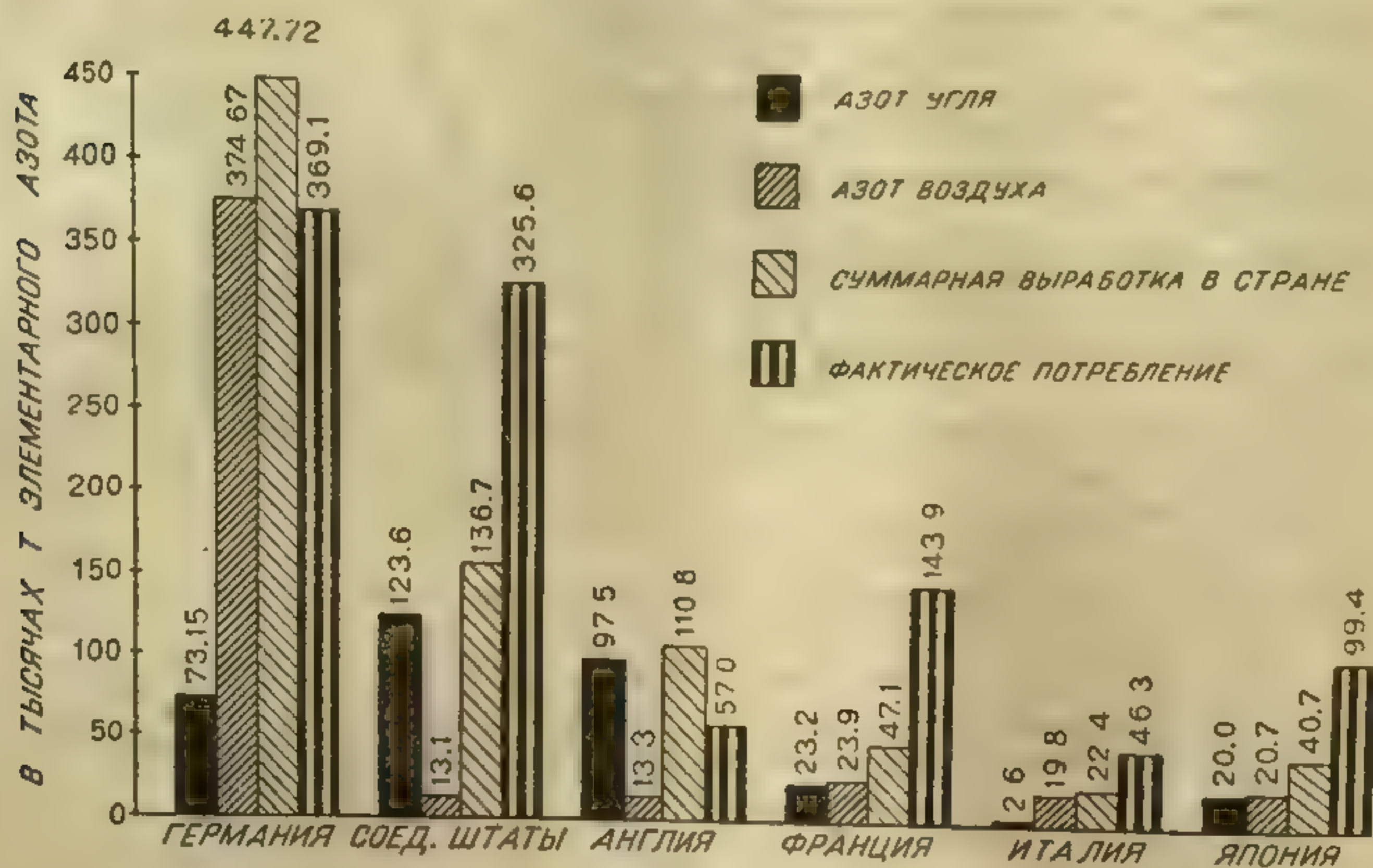
Фиг. 144.

В большинстве стран имеет место недостаток азот содержащих веществ, который пополняется ввозимой в эти страны чилийской селитрой или же другими азот содержащими продуктами. В настоящее время экспорт азотных продуктов имеет место из Германии, Англии, Норвегии и Чили. Из Германии и Норвегии экспортируются продукты, содержащие атмосферный азот, из Англии — продукты, полученные из аммиака коксовых печей, и из Чили — природная селитра.

На диаграмме (фиг. 145) показана выработка и потребление азот содержащих продуктов в 1925 году по главнейшим странам. На этой

диаграмме дана выработка азотных продуктов, полученных при коксовании углей, затем — заключающих атмосферный азот, суммарная выработка и фактическое потребление. Все данные в тысячах тонн, в пересчете на элементарный азот.

Из этой диаграммы видно, что фиксация атмосферного азота особенно сильно развита в Германии (374 670 *т*). Во Франции, Италии



Фиг. 145.

и Японии вырабатывается примерно одинаковое количество продуктов, заключающих атмосферный азот (около 20 000 *т* азота в 1925 году). В Соед. Штатах и Англии выработка азотных продуктов значительна из каменного угля и относительно невелика — из атмосферного азота (по 13 000 *т* в каждой стране).

Динамика производства главных азотистых удобрений в главных странах за последние годы представлена в таблице на стр. 251 (в тыс. *т* продуктов).

Кроме того было добыто чилийской селитры в 1926 г. — 2 023 тыс. *т*, в 1927 г. — 2 420 тыс. *т* и в 1928 г. — 3 125 тыс. *т*. Почти все это количество пошло для целей удобрения.

Из способов, в которых имеет место фиксация атмосферного азота, наиболее выгодным является способ синтеза аммиака из элементов, затем второе место принадлежит цианамидному способу и наконец последнее место — дуговому способу. В Германии, при стоимости энергии в 0,5 коп. за киловатт-час, стоимость 1 кг азота в азотных продуктах следующая: для дугового способа — 51 коп., для цианамидного — 41,5 коп. и для синтетического аммиака — 22 коп.

Страны	Сульфат-аммоний			Кальций-цианамид			Известковая селитра		
	1926 г.	1927 г.	1928 г.	1926 г.	1927 г.	1928 г.	1926 г.	1927 г.	1928 г.
Германия	1 500	1 675	1 750	420	440	465	200	320	398
САСШ	496	545	550	?	?	?	—	—	—
Англия	323	520	511	?	?	?	—	—	—
Франция	155	186	216	55	53	55	—	13	26
Канада	20	25	248	75	80	148	—	—	—
Япония	126	160	175	85	85	102	—	—	—
Италия	61	91	125	45	39	55	—	—	—
Бельгия	72	80	125	—	—	—	—	—	—
Голландия	70	65	69	—	—	—	—	—	—
Польша	21	23	25	115	132	139	—	—	—
Швейцария	—	—	—	12	12	12	—	—	—
Норвегия и Швеция . .	—	—	—	41	52	45	178	170	176
Югославия и Чехо-Словакия	—	—	—	50	52	57	—	—	—
Прочие	16	105	116	71	79	92	—	—	—
Итого	2 860	3 475	3 910	969	1 024	1 170	378	503	600

В прошлом столетии и в начале настоящего (до 1905 года) для фабрикации азотной кислоты в качестве сырья применялась исключительно природная селитра (NaNO_3), залежи которой находятся в Южной Америке. Найденные другие месторождения селитры никакого практического интереса не представляли, ибо мощность этих месторождений оказалась крайне незначительной.

Отдаленность американских месторождений от большинства государств, потребляющих селитру, возможное истощение запасов селитры в связи с ежегодно возрастающим колоссальным расходом ее для целей промышленности и в особенности для удобрения побудили искать новые методы получения азотной кислоты из доступного сырья.

Еще в конце XVIII столетия известный английский ученый Кавендиш (Cavendish) наблюдал, что при взрыве „гремучего газа“ образуется азотная кислота. Позднее эти опыты были поставлены независимо один от другого Бунзеном и Фейтом, которые определили количества образовавшихся окислов азота, выяснили значение давления и температуры. Последняя при их опытах оказалась равной 2 300 — 2 400°. После своих первых, произведенных в 1781 году, опытов Кавендиш в 1784 году показал, что образование окислов азота имеет место при пропускании через воздух электрических искр.

Первый патент на получение азотной кислоты из воздуха был заявлен в 1859 г. в Англии женщиной Лефебр (Lefebvre) из Парижа. Однако первый прибор для получения азотной кислоты из воздуха был сконструирован неким Ньютоном еще до взятия патента Лефебр. Аппарат, предложенный Лефебр, состоял из стеклянного шара с четырьмя отверстиями, из которых два служили для ввода электродов с платиновыми наконечниками, третье — для притока воздуха и четвертое — для ввода образовавшихся газов в поглотительный аппарат, наполненный водой.

В конце прошлого столетия был взят ряд патентов на получение азотной кислоты из воздуха, однако все эти патенты практического применения не имели. Лишь в начале настоящего столетия (1901 г.) Брэдлей (Bradlay) и Левежой (Lovejoі) добились практических результатов. По их способу был выстроен опытный завод на Ниагарском водопаде, принадлежащий „Компании продуктов из атмосферы“ („Atmospheric Products Company“). Однако эксплуатация этого завода вследствие сложности аппаратуры, быстрого разрушения некоторых частей аппаратов и быстрого изнашивания применяемых платиновых электродов оказалась невыгодной, и завод в 1904 году был закрыт.

Более посчастливилось способу Биркеланда (Birkeland) и Эйде (Eyde), который был впервые осуществлен в Норвегии в 1905 году. В настоящее время по этому способу работает несколько заводов.

В 1907 году в заводском масштабе был осуществлен способ Паулинга (Pauling) на заводе в Австрии, а впоследствии по этому способу работает ряд заводов в Соединенных Штатах, Италии и Франции.

Кроме указанных способов большое практическое значение получили дуговые печи для окисления азота, изобретенные еще в 1905 г. инженерами Шенгером и Гессберггером. По этому способу в настоящее время работают заводы в Норвегии, построенные и принадлежащие Акц. О-ву Баденской анилиновой и содовой фабрики („Badische Anilin- und Sodafabrik“).

Прекрасные результаты дают печи, эксплуатируемые Акц. О-вом „Нитрум“ на заводах в Южной Германии, Австрии и Швейцарии.

Все эти так называемые дуговые способы получения азотной кислоты сопряжены с громадным расходом электрической энергии, которая необходима для получения высоких температур. Несмотря на крупные успехи техники в смысле сокращения расхода электрической энергии, все же оказалось возможным эксплуатировать эти способы лишь в местностях с дешевой электрической энергией. Почти все заводы, работающие „дуговым способом“, пользуются энергией водопадов и рек (белый уголь).

Громадный расход электрической энергии при эксплуатации дугового способа был побуждающей причиной к изысканию других методов получения азотной кислоты. Еще в 1839 году Кюльман (Kühlmann) нашел, что аммиак в присутствии платины как катализатора может быть окислен в азотную кислоту. Значительно позднее, а именно в 1903 году, Оствальд (Ostwald) снова исследовал этот процесс, после чего был построен опытный завод с производительностью около 1800 тонн слабой азотной кислоты в год. Позднее (1909 г.) был построен промышленный завод в Вестфалии (гор. Герта), а затем возникли заводы в Бельгии, Англии, Ирландии, Германии и в 1916 году — в России.

Возможность получения азотной кислоты путем окисления аммиака естественно была причиной к изысканию дешевых способов получения его. Аммиака, получаемого при коксовании каменного угля и при газификации торфа в особых генераторах, далеко было недостаточно для фабрикаций различных соединений, заключающих связанный азот.

Еще в 1898 году Франк (Frank) и Каро (Caro) указали, что карбид кальция (CaC_2) при температуре $[900 - 1000^\circ]$ поглощает азот с образованием кальций-цианамид:



При действии паров воды на кальций-цианамид последний разлагается с образованием аммиака:



Этот способ эксплуатируется на заводах Зап. Европы и Америки.

В 1913 году в Германии возник первый завод синтетического аммиака ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$). Над получением аммиака из элементов успешно работали Габер (Haber) и Ле-Россиньоль (Le Rossignol). В Германии во время европейской войны (1914—1918 гг.) главное количество азотной кислоты и ее солей готовилось из аммиака полученного по способу Габера.

Что касается получения азотной кислоты из селитры, то этот способ стал применяться с 30-х годов прошлого столетия и до начала настоящего столетия был единственным способом получения азотной кислоты. Этот способ применяется и в настоящее время в странах с слабо развитой химической промышленностью, а также в широком масштабе в Америке, где находятся залежи чилийской селитры.

Азотная кислота, иногда называемая крепкой водкой, была известна первым алхимикам. Способ приготовления ее нагреванием смеси селитры, медного купороса и квасцов был описан Гебером в VIII столетии.

В 1220 году Магнус (Magnus) указал такой же способ и применял азотную кислоту для разделения золота и серебра. В 1225 году Raupmund von Lullius стал изготовлять азотную кислоту в заводском масштабе прокаливанием смеси селитры и глины. Позднее с целью понизить температуру разложения глину заменили медным купоросом. В настоящее время азотную кислоту из селитры готовят разложением последней серной кислотой.

В конце прошлого столетия и в начале настоящего на некоторых заводах разложение селитры производили в стеклянных ретортах. Разложение вели до сульфата по реакции: $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

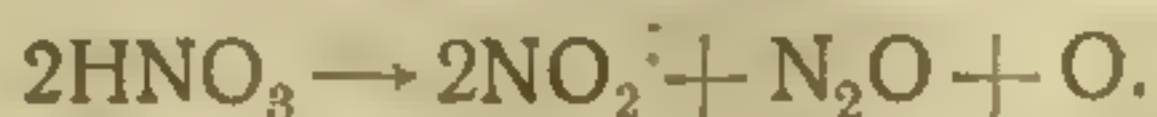
После процесса разложения в колбе оставался твердый сульфат: вследствие этого колбы разбивали и вместе с стеклянным боем сбывали сульфат на стекловаренные заводы.

В настоящее время разложение селитры производят в чугунных ретортах до би-сульфата, который в жидком виде может быть выпущен из реторт. Полученные окислы азота в прежнее время конденсировали в глиняных баллонах. Теперь кроме баллонов применяют гончарные холодильники и башни.

Свойства азотной кислоты. Азотная кислота принадлежит к наиболее энергичным кислотам; в чистом виде она представляет весьма едкую бесцветную жидкость с уд. весом 1,5204 (при 15°/4°). Чистая азотная кислота кипит при 86°, частью разлагаясь при этом; действует на все металлы кроме золота, платины, титана, тантала, родия и иридия.

Техническая азотная кислота вследствие обычного в ней содержания азотноватого ангидрида имеет желтоватый оттенок, который при значительном содержании NO_2 переходит в темнокрасный.

При температуре кипения, а также под влиянием солнечного света азотная кислота принимает желтый цвет вследствие разложения ее на азотноватый ангидрид, воду и кислород:



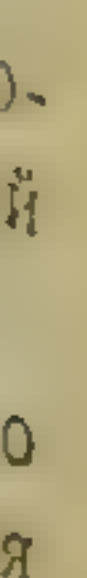
Такая кислота при большом содержании в ней NO_2 имеет темно-желтый цвет, дымит на воздухе при обыкновенной температуре и, являясь сильным окислителем, применяется в широком масштабе для промышленных целей.

При перегонке слабой азотной кислоты вначале отгоняется почти чистая вода; когда температура в парах достигает 123°, то начинает перегоняться азотная кислота, приближающаяся к составу: $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это соединение HNO_3 с водой является наиболее устойчивым и не изменяется ни при кипячении ни под влиянием солнечного света. При перегонке крепкой азотной кислоты вначале гонится почти безводная кислота с выделением NO_2 ; в дальнейшем температура повышается, и при достижении 123° начинает перегоняться смесь HNO_3 с водой указанного выше состава ($2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Этот постоянно кипящий гидрат азотной кислоты содержит от 30 до 40% H_2O .

Применение азотной кислоты. По масштабу применения для целей промышленности и производства удобрений в ряду минеральных кислот азотная кислота занимает третье место (первое принадлежит CO_2 , второе — H_2SO_4). Однако разнообразные и обширные области применения азотной кислоты в химической индустрии вообще и в частности для фабрикации искусственных удобрений (напр. кальциевой или „норвежской“ селитры), а также найденные новые экономически выгодные методы получения исходных веществ (NH_3) дают повод предполагать о близости того времени, когда серная кислота займет третье место, уступив второе азотной кислоте.

Азотная кислота является энергичным окислителем: сернистая, мышьяковистая и фосфористая кислоты переводятся ею в серную, мышьяковую и фосфорную кислоты. Ею легко окисляются органические вещества. Азотная кислота расходуется в значительных количествах для целей нитрования, напр. фенола (для фабрикации пикриновой кислоты), клетчатки (для получения хлопчатобумажного пороха —

Июля



2

Получение азотной кислоты из воздуха.

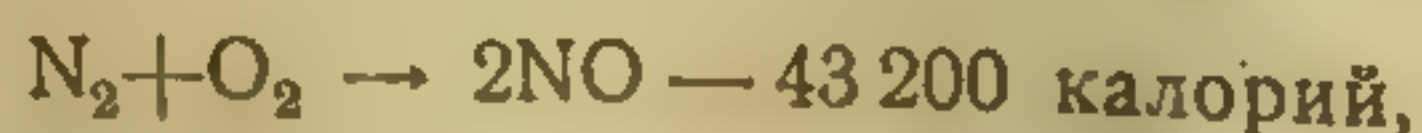
Задача получения окислов азота путем синтеза представляла одну из труднейших задач технической химии. Несмотря на громадное количество патентов, взятых в течение второй половины прошлого столетия, практически эту задачу удалось осуществить лишь в 1901 году Б радлей и Левежой, по способу которых был выстроен первый промышленный завод на Ниагарском водопаде. Но эксплуатация этого способа оказалась невыгодной, и завод, как мы сообщали выше, был закрыт.

В настоящее время способ Б радлей и Левежой представляет лишь исторический интерес. Из способов, представляющих практический интерес и нашедших практическое применение, можно указать на следующие:

Способы — 1) Биркеланда и Эйде, 2) Паулинга, 3) Акц. о-ва „Нитрум“ (Nitrum Akt. Ges.), 4) Баденской анилиновой и содовой фабрики, 5) Мосцицкого.

Теория процесса. Теория процесса образования синтетической азотной кислоты из азота и кислорода воздуха была разработана целым рядом выдающихся экспериментаторов, которые определили условия рационального протекания процесса в смысле получения наибольших выходов и скоростей реакции и вообще выявили условия, при которых процесс мог бы иметь практическое применение. Эта удачно выполненная теоретическая разработка на почве современной физической химии дала возможность практически осуществить синтез азотной кислоты из воздуха в большом масштабе.

Ряд опытов, произведенных различными экспериментаторами, показал, что при нагревании воздуха до высокой температуры (1 000 — 1 500°) инертный при обычных условиях азот соединяется с кислородом. Реакция образования окиси азота — реакция эндотермическая и протекает лишь при условии поглощения громадных количеств тепла:



т. е. для образования одной грамм-молекулы NO, что соответствует 30 граммам NO, необходимо затратить $43\,200 : 2 = 21\,600$ калорий.

Реакция образования окиси азота обратима: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$; состояние равновесия зависит от концентрации азота и кислорода и в особенности от температуры.

При действии высокой температуры на воздух образуется только NO. Образование NO₂ невозможно, ибо двуокись азота уже при 620° диссоциирует нацело: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$.

С целью получения высокой температуры, при которой получается NO, пользуются вольтовой дугой. Само по себе электричество

не играет никакой роли и служит лишь как средство к получению высокой температуры, достигающей 3 000—4 000°. ¹

Процесс образования NO из азота и кислорода является процессом обратимым, а поэтому он имеет некоторый предел, наступающий после достижения определенной концентрации окиси азота, после чего дальнейшее окисление азота становится невозможным. Этот предел рассматривается как подвижное равновесие, подчиняющееся закону действия масс, выражаемому уравнением:

$$K = \frac{C_{(\text{NO})}^2}{C_{(\text{N}_2)} \cdot C_{(\text{O}_2)}}$$

где $C_{(\text{NO})}$, $C_{(\text{N}_2)}$ и $C_{(\text{O}_2)}$ — концентрации окиси азота и кислорода, выраженные в грамм-молекулах на литр газовой смеси, а K — константа равновесия.

Закон действия масс говорит, что состояние равновесия зависит от концентрации участвующих в реакции молекул и что благоприятные условия в смысле максимального выхода будут тогда, когда $C_{(\text{O}_2)} = C_{(\text{N}_2)}$. Работая с атмосферным воздухом, мы имеем на 4 объема азота 1 объем кислорода, т. е. такое соотношение невыгодно в смысле получения максимальных выходов NO. Для получения же наибольшего выхода необходимо искусственно обогащать атмосферный воздух прибавлением к нему чистого кислорода. Однако в этом последнем случае достигнутый технический эффект не окупается расходами по получению кислорода для обогащения воздуха. Исследования Нернста показали, что при температуре около 3 000° при работах с атмосферным воздухом выход NO составлял 5 об. процентов; после обогащения воздуха кислородом до $C_{(\text{O}_2)} = C_{(\text{N}_2)}$ выход повышался всего лишь до 6,3 об. процента NO. Поэтому на практике не применяют газовой смеси, состоящей из равных объемов азота и кислорода, а пользуются их естественной смесью (воздухом).

Увеличение давления на выход NO не оказывает никакого влияния, ибо реакция образования NO протекает без изменения объема: 1 объем азота и 1 объем кислорода дают 2 объема окиси азота. Зная, что „изменение давления вызывает смещение равновесия, противодействующее этому изменению“, в нашем случае сдвиг равновесия при любом отношении реагирующих газов не имеет места. Однако с повышением давления возрастает скорость реакции, увеличиваясь пропорционально квадрату давления.

¹ Позднейшие исследования показали, что образование NO может совершаться под влиянием электрических разрядов, т. е. в этом случае действует электрическая энергия как таковая.

Иначе говоря, с увеличением давления увеличиваются выхода окиси азота в единицу времени. Но выхода окиси азота по отношению к расходуемым газам, т. е. к смеси кислорода и азота, при повышении давления остаются постоянными.

Поясним это примером. При давлении газов в 1,4 атмосферы концентрация полученной окиси азота равняется 3—4 об. процентам. Та же концентрация NO получается и при атмосферном давлении. Но при увеличении давления можно переработать большее количество воздуха и получить—вместо прежних 1,2 г NO в час при атмосферном давлении—3,5 г NO в час при повышенном давлении.

Работая при давлении в 50 атмосфер, в 1 л газов получали 160 куб. см окиси азота, в то время как при обыкновенном давлении и при всех прочих равных условиях выход достигал всего лишь 3,2 куб. см NO.

Принимая во внимание некоторые затруднения, заключающиеся в увеличении сопротивления электрическому току с повышением давления воздуха, а именно трудность поддерживать вольтовую дугу, повышенное давление на практике не применяется.

Громадное влияние на состояние равновесия и на скорость реакции образования NO оказывает температура.

Согласно общему принципу химической кинетики, чем выше температура реакции, тем больших выходов окиси азота мы в праве ожидать. С повышением температуры повышается и скорость реакции образования NO, что видно из следующих данных скорости образования окиси азота:

Температура	Время	Температура	Время
727°	31 год.	1 827°	5 сек.
1 227°	30 час.	2 027°	0,2 "
1 427°	1 "	2 227°	0,01 "
1 627°	2 мин.	2 627°	0,00003 "

Скорость реакции имеет громадное значение при осуществлении процесса в заводском масштабе, ибо, чем выше скорость, тем процесс выгоднее.

Увеличение выходов NO с повышением температуры реакции значительно повышается, что видно из следующих данных:

Температура	NO об. %	Температура	NO об. %
1 811°	0,37	2 195°	0,97
1 877°	0,42	2 580°	2,05
2 023°	0,52—0,80	2 675°	2,23
2 033°	0,64	3 200°	Около 5

С целью получения относительно высоких выходов следует работать при температурах выше 3000° .

Однако с повышением температуры наступает и обратная реакция, т. е. распад NO на азот и кислород. При медленном охлаждении газовой смеси, напр. с 3200° , при которой образуется около 4,5% NO, до 2200° , равновесие будет постепенно нарушаться, и содержание NO упадет до 1%. При дальнейшем медленном охлаждении будет наблюдаться постепенная убыль NO в газовой смеси, и при температуре в 500° , при которой скорость образования NO практически равна нулю, вся окись азота из газовой смеси исчезает. С целью получения хороших выходов необходимо возможно быстрее охладить газовую смесь, доведя ее до температуры, при которой скорость обратного разложения NO на N и O практически равна нулю.

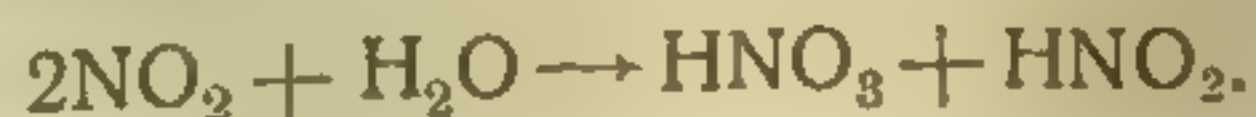
Обычно на практике при окислении атмосферного газа воздух прогоняется через печи особой конструкции с помещенной в них вольтовой дугой высокого напряжения, и полученную при этом газовую смесь, содержащую NO, быстро направляют в холодильники, где температура настолько понижается, что обратное разложение NO практически равно нулю.

Итак практическое осуществление фиксации атмосферного азота путем сжигания азота воздуха возможно при соблюдении следующих условий, которые были выяснены путем долгой теоретической разработки и экспериментальных исследований: 1) с целью получения максимальных выходов необходимо работать при возможно высоких температурах, 2) следует быстро охлаждать продукты реакции с целью воспрепятствовать их диссоциации.

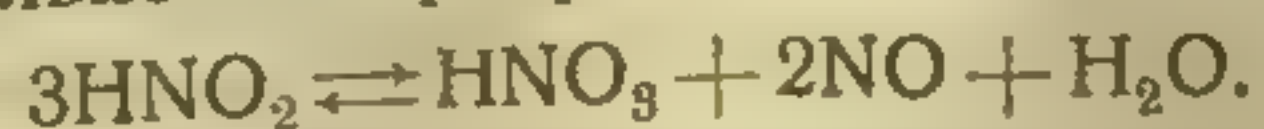
Кроме того теоретическая разработка вопроса показала, что практически работать возможно при атмосферном давлении и на естественной газовой смеси азота и кислорода, т. е. на атмосферном воздухе.

Полученная окись азота окислением кислородом воздуха образует двуокись азота по реакции: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Эта реакция совершается при охлаждении до 600° образовавшейся окиси азота.

Двуокись азота при действии на нее воды реагирует с нею, образуя азотную и азотистую кислоты:



Полученная азотистая кислота даже в слабых растворах весьма нестойка и довольно быстро разлагается:



Окись азота снова переводится в NO_2 и т. д. Следовательно, путем целого ряда превращений, в конечном итоге мы получаем азотную кислоту, которая может непосредственно идти в продажу или же переводится в какую-либо соль, напр. соль кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.

Практика сжигания азота. Практически дуговой способ получения азотной кислоты осуществляется следующим путем. Атмосферный воздух под обыкновенным давлением пропускают через печь, в которой находится вольтова дуга. В качестве электродов для вольтовой дуги лучше всего применять медь: при медных электродах получается наиболее устойчивая дуга и наибольший выход окиси азота.

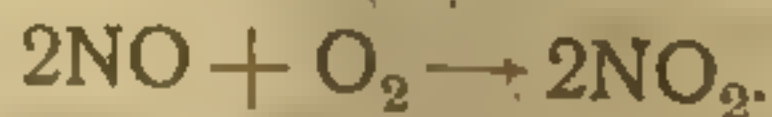
Нередко применяют угольные электроды, при применении которых однако выход NO на 20 — 25% меньше чисел с медными электродами. Кроме пониженного выхода угольные электроды сильно обгорают. С целью уменьшить этот недостаток угольные электроды с боковой поверхности покрывают электролитически осажденным слоем никеля. Иногда применяют железные электроды.

Электроды из платины, вследствие непостоянной и мало устойчивой дуги, в практике сжигания азота не применяются. Металлические электроды нередко делают полыми для охлаждения их водою.

Вольтову дугу конструируют таким образом, чтобы она занимала по возможности большую площадь, или, что одно и то же, стремятся увеличить поверхность соприкосновения электрической дуги и окисляемого азота и по возможности стремятся сократить время пребывания воздуха в области электрического разряда. В зависимости от конструкции печей получаемая газовая смесь содержит от 1,5 до 3,5 об. процента NO.

В качестве электрического тока применяют переменный ток напряжением в 3 000 — 5 000 вольт.

Горячую газовую смесь, выходящую из реакционных печей, быстро охлаждают до температуры 600 — 800° и затем оставшееся тепло газов утилизируют для получения водяного пара или же для концентрации получаемых в дальнейшем растворов азотнокислых солей. После охлаждения газов до 50° их пропускают через окислители, представляющие собою башни, в которых происходит окисление NO в NO₂ кислородом воздуха:

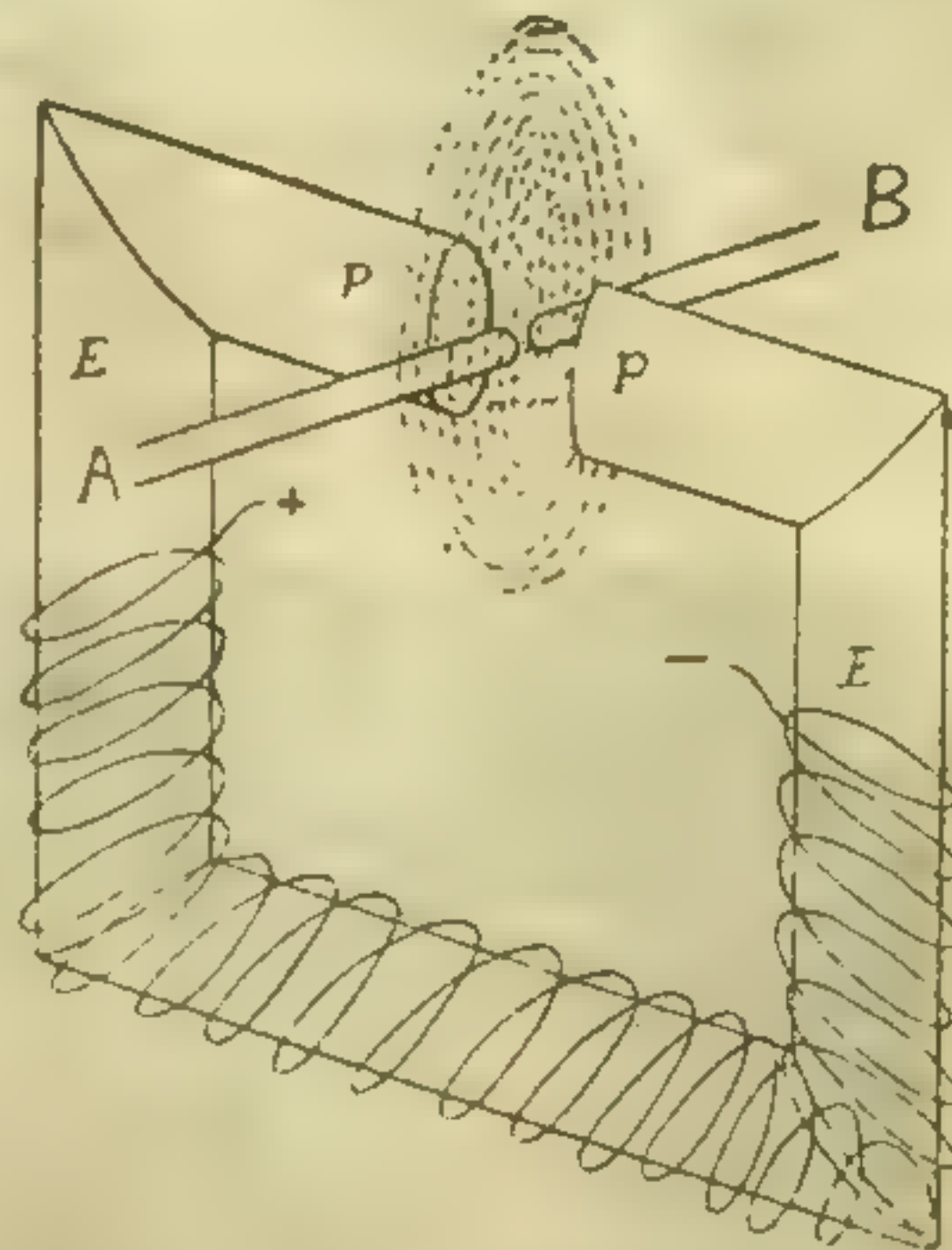


Полученную двуокись азота поглощают водою и известковым молоком, что дает, с одной стороны, азотную кислоту, с другой — Ca(NO₃)₂, о способах дальнейшей переработки которого мы сообщим ниже.

Способ Биркеланда и Эйде (Birkeland - Eyde). Во всех дуговых способах главнейший интерес представляют печи для сжигания азота, в то время как способы переработки NO в азотную кислоту и ее соли в большинстве случаев более или менее идентичны.

С целью получения вольтовой дуги большой поверхности изобретатели способа воспользовались давно известными в физике наблюдениями над отклонением вольтовой дуги от ее первоначального поло-

жения под влиянием магнитного поля. Если мы представим себе два электрода A и B (фиг. 147), питаемые переменным током от динамо-машины, и перпендикулярно расположенный к плоскости электродов электромагнит E , концы которого P, P несколько не доходят до плоскости электродов, то под влиянием магнитного поля образующаяся между электродами вольтова дуга будет растягиваться и примет форму круга, как это показано на рисунке, до тех пор, пока не порвется. Взамен этой дуги возникает вторая, за ней третья и т. д., причем в зависимости от напряжения и др. условий возникновение новых дуг может достигнуть до 1000 в одну секунду.

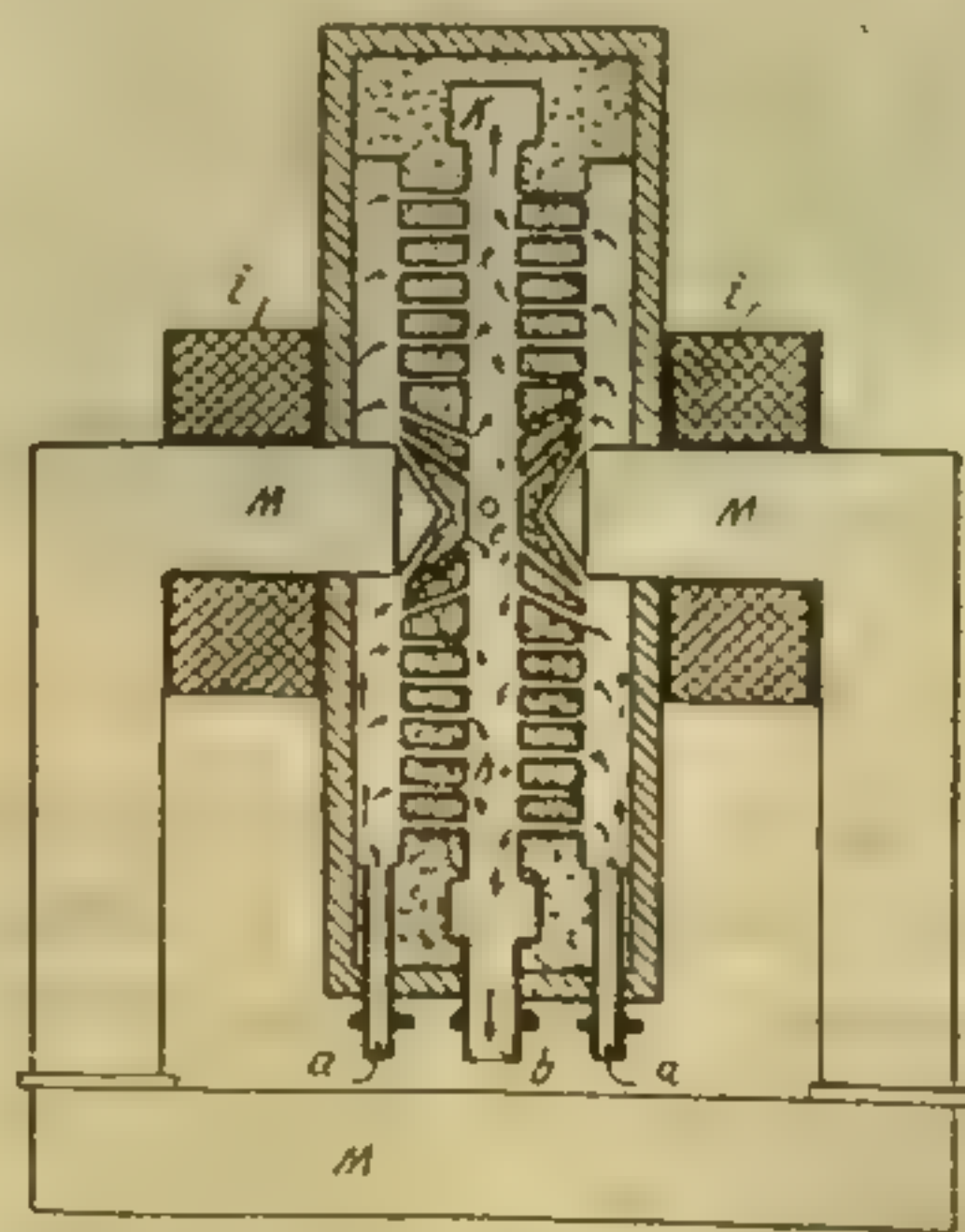


Фиг. 147.

При переменном токе дуга под влиянием магнитного поля примет форму сплошного тонкого диска с диаметром, достигающим 3 м. На фиг. 148 представлен фотографический снимок такого диска. На рисунке видны полые, охлаждаемые водой электроды, которые обычно делаются из меди. С левой стороны рисунка виден один конец электромагнита, по отно-



Фиг. 148.

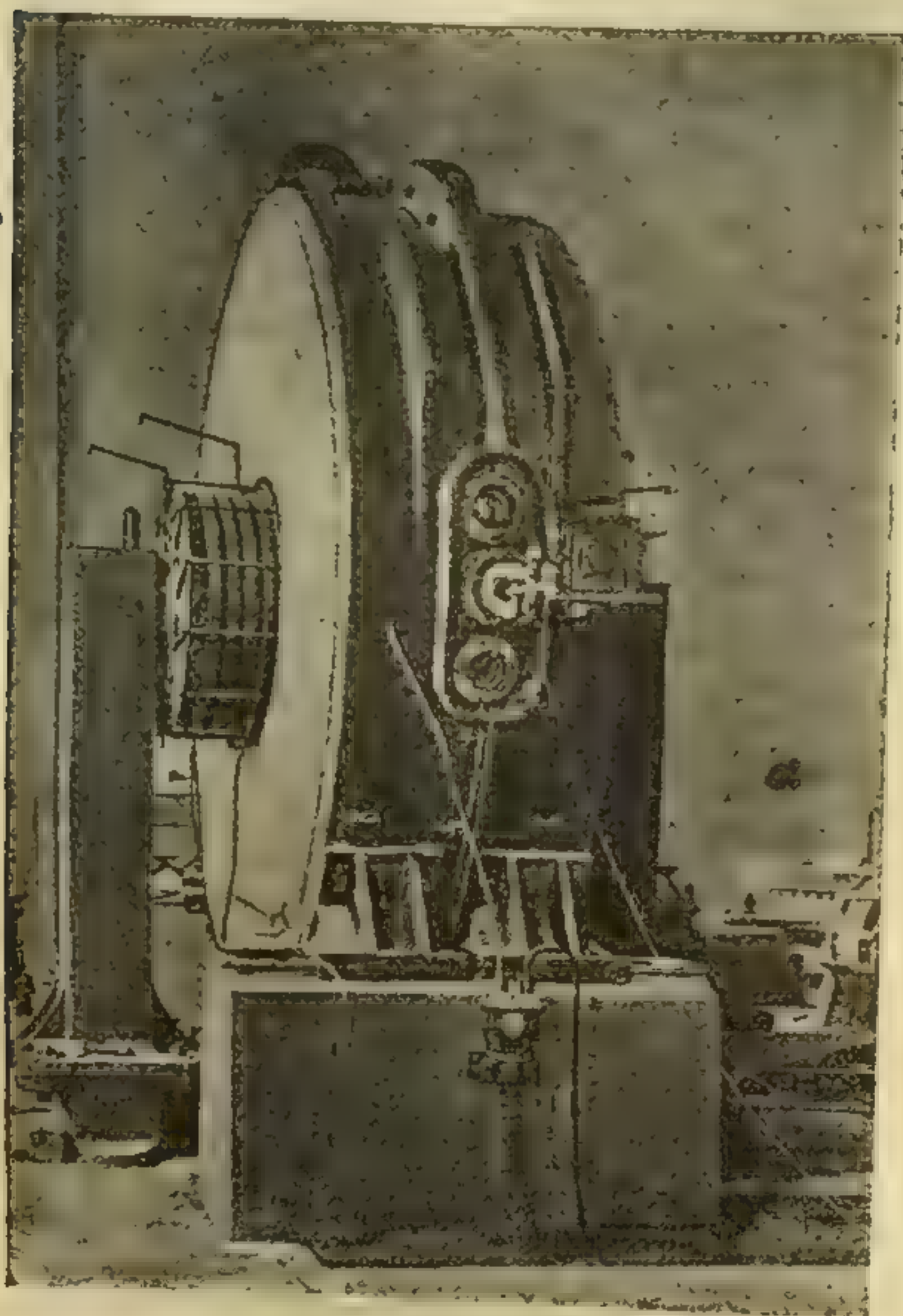


Фиг. 149.

шению к которому огненный диск расположен перпендикулярно.

Такая дуга вполне удовлетворяет тем требованиям, которые были указаны в теории сжигания азота, т. е. она дает возможность получить высокую температуру и быстро охладить полученные продукты реакции.

Схематически разрез заводской печи Биркеланда и Эйде изображен на фиг. 149. Печь представляет собою цилиндр, и на нашем рисунке дан разрез ее вертикальной плоскостью через центр по образующей цилиндра. В печь входят два конца электромагнита M , M . Воздух для окисления поступает снизу через трубы a в две полости, подогревается теплом печи до 700° и оттуда по каналам h , как это показано на рисунке стрелками, поступает в полость k , где образуется вольтова дуга.

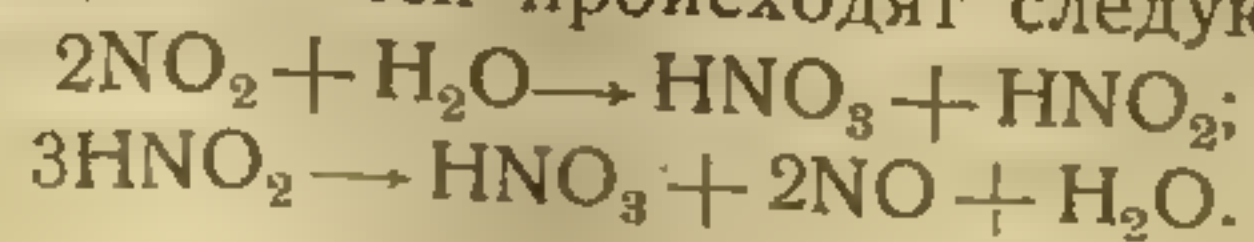


Фиг. 150.

Продукты реакции выходят через трубу b , охлаждаются здесь до 1000° и поступают в дальнейшую переработку. Электроды на рисунке не показаны: они помещены перпендикулярно к плоскости рисунка; задний электрод по отношению к рисунку помещен в месте, показанном буквой e . Камера, где образуется круглый диск вольтовой дуги, имеет диаметр около 6 м. Внешний вид печи показан на фиг. 150. Слева виден один конец электромагнита, входящий в камеру. С фронта виден один из электродов печи с подведенным к нему проводом.

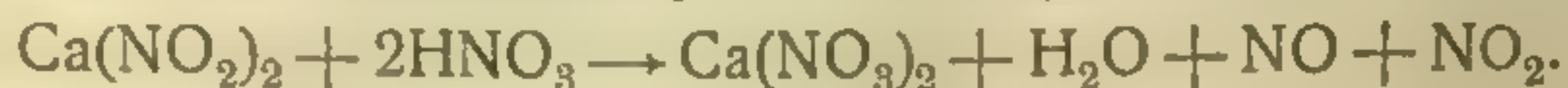
Горячие газы, содержащие 1,5—1,75 об. процента NO , выходят из печи с температурой около 1000° и направляются по трубам, с целью получения пара для производства, под паровой котел или же для концентрации щелоков, откуда, охладившись до 200° , направляются в холодильник, состоящий из большого числа алюминиевых трубок, охлаждаемых водой. Охладившись до $50—60^\circ$, газы поступают в окислительные башни, где окись азота переводится в двуокись: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Из окислительных башен газы поступают в ряд башен, наполненных кирпичным боем и соединенных последовательно. Последняя башня орошается водой. В ней происходят следующие реакции:



Из последней башни кислота направляется в предпоследнюю, где крепость ее повышается. Из первой башни (по ходу газа) получается кислота в $34-35^\circ \text{Вé}$ ($50\% \text{HNO}_3$). Остатки газа пропускают еще через одну башню, орошаемую известковым молоком, которое превращается в азотисто-кальциевую соль.

50% -ная азотная кислота после сгущения может быть пущена в продажу. На норвежских заводах, где эксплуатируют способ Биркеланда и Эйде, ею пользуются для превращения азотисто-кальциевой соли в азотно-кальциевую — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



Выделяющуюся смесь NO и NO_2 направляют обратно в поглотительные турмы или же, поглощая NO_2 раствором едкого натра, получают итрит — NaNO_2 .

Полученный раствор азотно-кальциевой соли выпаривают в железных скороводах, для чего пользуются горячими газами, исходящими из электрических печей, и получают продукт, содержащий $75-80\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, носящий название известковой или норвежской селитры. Этот продукт гигроскопичен, и поэтому для устранения последней прибавляют к нему гашеной извести, получая продукт состава $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot (\text{OH})$, носящий название селитряной извести. Прибавлением извести содержание азота падает с $13,5\%$ до 9.

Норвежская селитра и селитряная известь являются прекрасным удобрением и с успехом заменяют природную чилийскую селитру (NaNO_3).

Слабая азотная кислота, полученная по способу Биркеланда и Эйде, может быть превращена в калийную или натровую селитру действием кислоты на смесь измельченных известняка с хлористым калием или натрием:

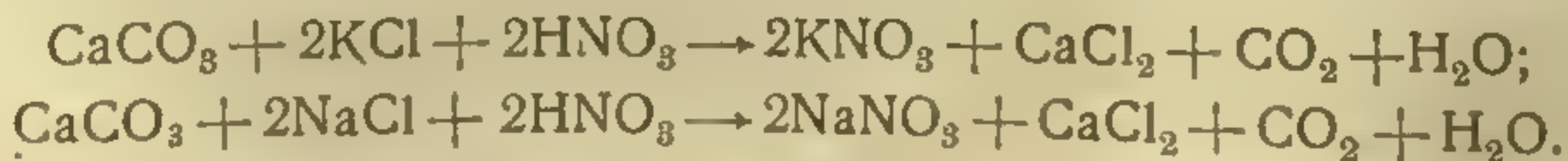


Схема установки для получения азотной кислоты и ее солей из воздуха (дуговым способом) дана на фиг. 151.

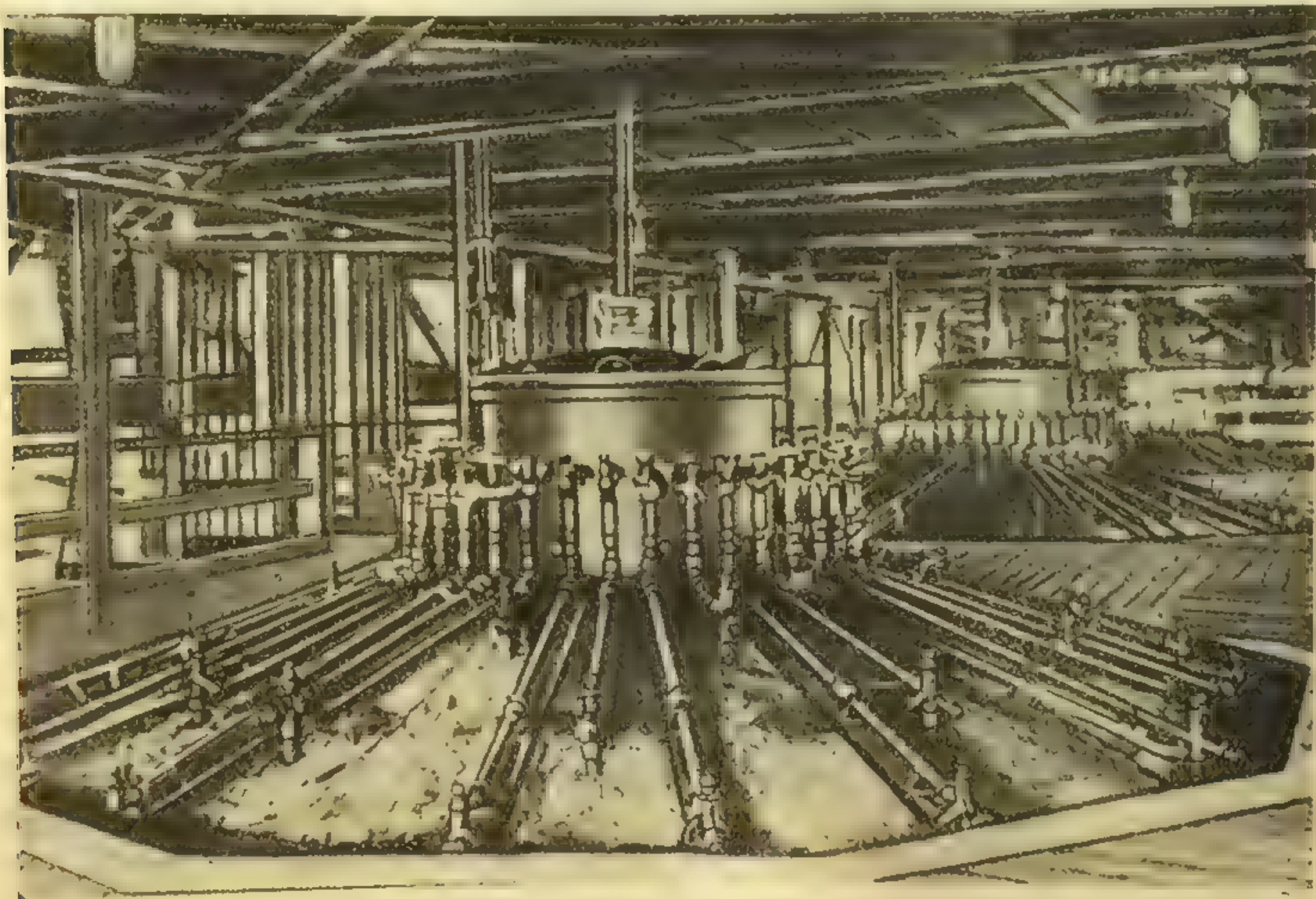
Вентилятором *A* воздух нагнетается в печь *B*, где часть азота сгорает в NO . Горячие газы из печи поступают под топку парового котла *C*, где охлаждаются. Окончательное охлаждение газов совершается в холодильнике *D*.

Газы, содержащие NO , поступают затем в окислительную турму *E*, где NO окисляется в NO_2 . Затем газ проходит три последовательно соединенных турмы I, II и III. Последняя турма орошается водой. В последней турме (III) образуется слабая азотная кислота, которая вытекает в ящик *a* и подается насосом в бак *d*, из которого часть кислоты идет на орошение соседней башни (II), а часть кислоты орошает башню III.

Из башни II кислота передается на башню I, из которой вытекает кислота в $34-36^\circ \text{Вé}$. Следовательно в башнях I, II и III мы имеем принцип противотока: газ, содержащий наибольший процент NO_2 , встречает концентрированную кислоту, и, наоборот, мало концентрированный газ поглощается водой.

По способу Биркеланда и Эйде работает ряд заводов в Норвегии мощностью в 390 000 лошадиных сил, принадлежащих обществу „Norsk-Hydro“. Фактическое производство известковой селитры в Норвегии за последние годы (1926—1928) составляло 170 000—180 000 *т* в год. В других странах этот способ не эксплуатируется.

Способ Паулинга. В способе Паулинга (Pauling) магнитное поле с целью получения вольтовой дуги большой площади не применяют, а пользуются разрядом между роговидно расходящимися металлическими электродами, которые в этом случае напоминают роговой громоотвод. Вольтова дуга, возникая в части наименьшего расстояния между электродами, благодаря своей значительной темпера-

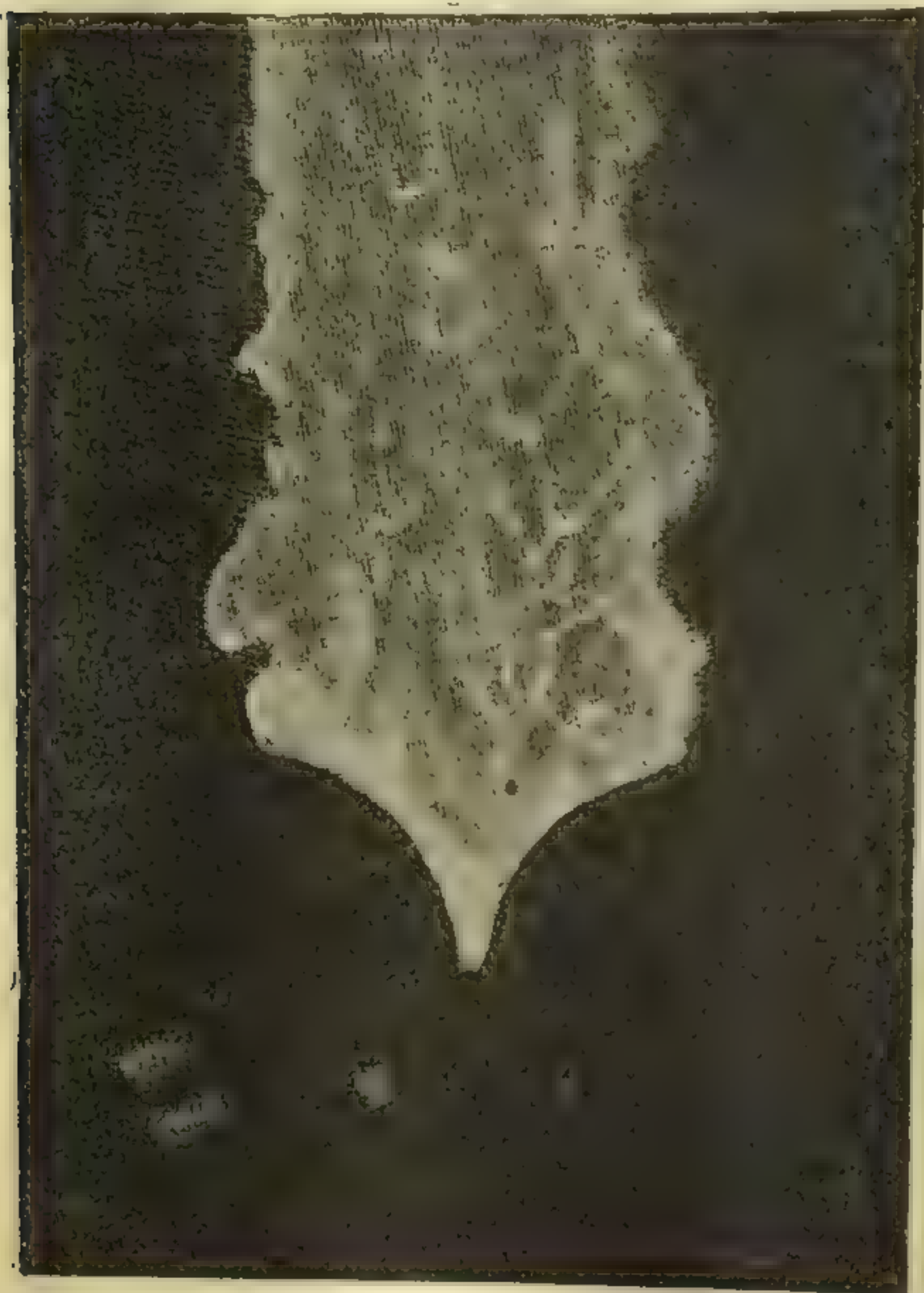


Фиг. 152.

туре поднимается по ним вверх до тех пор, пока не разорвется. После разрыва дуги образуется новая, которая также поднимается вверх, и т. д. При применении переменного тока в течение одной секунды можно получить несколько десятков таких дуг, которые сливаются для глаза в непрерывное пламя. При вдувании снизу воздуха пламя вольтовой дуги поднимается вверх, образуя громадный факел (фиг. 153).

Печь для сжигания азота (фиг. 154) по Паулингу представляет собою кирпичную камеру около 3 м высотой, с полостью грушеобразной формы, в нижней части которой помещены рогообразные электроды *A* и *B*. С противоположных сторон печи имеются продольные щели *E* и *F*, в которые вставляются железные или мед-

ные электроды. В сечении электроды в своей средней части квадратные и охлаждаются водой. Несмотря на охлаждение поверхность электродов, именно та часть, где образуется вольтова дуга, постепенно обгорает. Тогда среднюю часть электрода поворачивают на 90° , что дает возможность употребить все его 4 плоскости.



Фиг. 153.

Воздух поступает снизу печи, раздувая своим движением вверх вольтову дугу, и выходит, содержа от 1,4 до 1,6 об. процента NO , из верхней части печи для дальнейшей переработки. Пламя достигает высоты в 1—1,75 м, имея температуру выше 2000° . Печи работают с напряжением тока в 4000—5000 вольт.

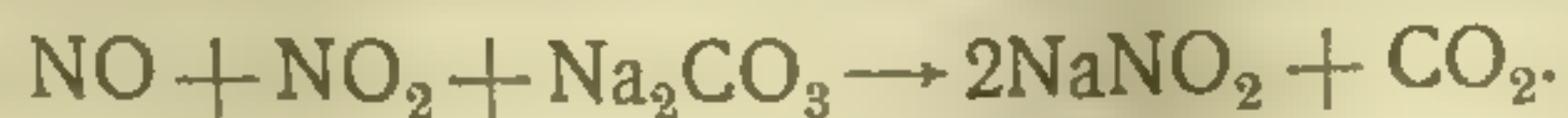
При эксплуатации способа Паулинга газы от нескольких печей поступают в общую сборную трубу и перерабатываются на азотную кислоту крепостью в 61,9% HNO_3 (40°Bé). На фиг. 155 изображен внешний вид печей Паулинга.

Горячие газы из ряда печей с температурой 800— 1000° (фиг. 156) поступают под паровые котлы (2) для получения пара. Отдав свое

тепло котлу (2) и охладившись до 160° , газы поступают в холодильники (3), где охлаждаются атмосферным воздухом, и затем поступают в водяной холодильник (4), где газы охлаждаются до температуры в 30° . Из холодильника газы поступают в окислительную турму (5), в которой происходит окисление NO в NO_2 . В башнях 6, 7 и 9 происходит реакция образования HNO_3 . Башня 9 орошается водой, и полученная слабая азотная кислота последовательно подается в 7-ю и 6-ю башни. В последней башне получается кислота, содержащая около 50% HNO_3 . Для орошения башен применяют центробежные насосы (15) и трубопровод, изображенный пунктиром.

Выходящий из 9-й башни газ пропускают через фильтр (10) с целью выделения из газа влаги и затем направляют его последова-

тельно в две башни (11), орошаемые посредством насосов (15) раствором соды с целью поглощения оставшихся NO и NO₂:

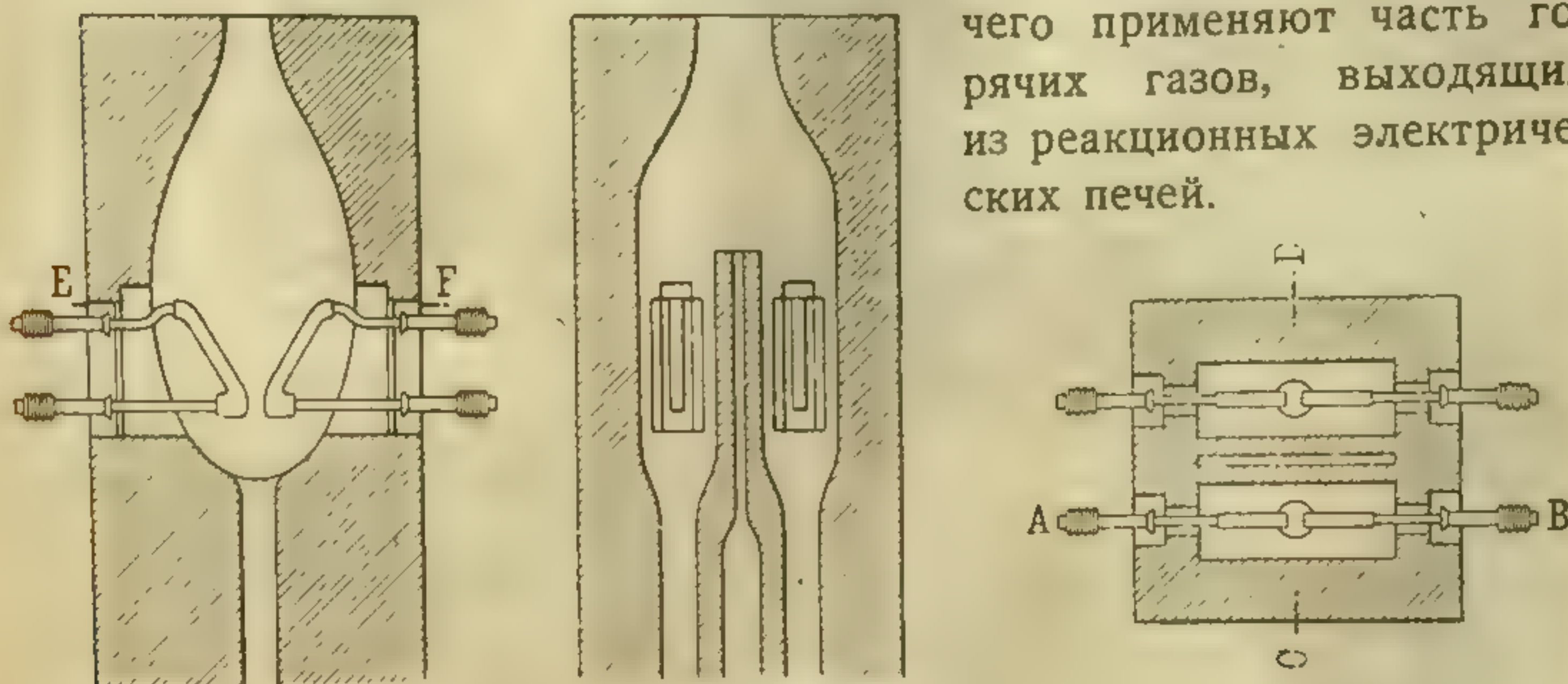


Полученный раствор нитрита (NaNO₂) упаривается теплотой горячего отработанного воздуха, полученного в холодильниках (3), до твердого продукта ¹.

Отработанные газы из башни (11) направляются в атмосферу через трубу (13).

Полученная в поглотительных башнях (6, 7 и 9) азотная кислота крепостью в 50% HNO₃ концентрируется до кислоты крепостью в 40° Вё (61,9% HNO₃), для

чего применяют часть горячих газов, выходящих из реакционных электрических печей.



Фиг. 154.

С этой целью горячие газы непосредственно из печей (1 — 1) с температурой в 650—750° впускают в нижнюю часть насаженной кирпичом башни (16) и навстречу им сверху пускают азотную кислоту, вытекающую из реакционной башни (6). За счет тепла горячих газов происходит концентрирование азотной кислоты до 61,9% HNO₃. Эта кислота охлаждается в холодильнике (17) и подъемником (18) по трубе (24) поступает в резервуары для хранения или, после соответствующей укупорки, в продажу.

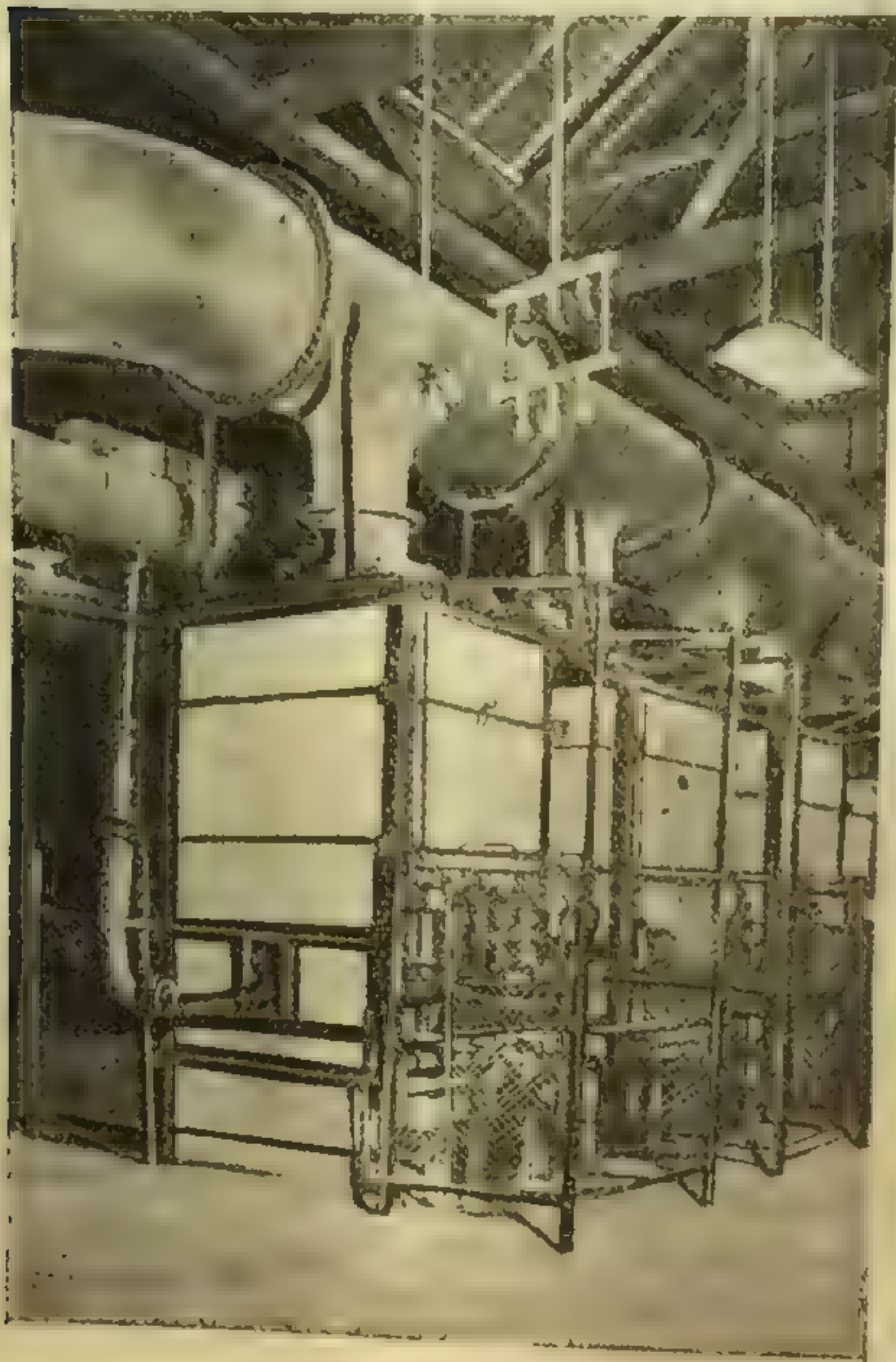
Из башни (16) газы с температурой в 60—70° поступают в фильтр (19), а оттуда в ряд вертикальных холодильников для выделения из газа воды, содержащей пары азотной кислоты, затем в отделитель (21) и наконец в вентилятор (22), откуда газы поступают в окислительную турму (5).

Такой цикл дает возможность получить относительно крепкую азотную кислоту, не получая других продуктов.

¹ Для очищения грязного NaNO₂ его иногда разлагают азотной кислотой и выделившийся NO снова направляют в систему.

По способу Паулинга работает фабрика около Инсбрука (Патгерская фабрика) и несколько фабрик на севере Германии.

Способ акц. о-ва „Нитрум“. В этом способе стремление изобретателя (Siebert) сводилось к устройству простых электрических печей, гарантирующих наибольшую безопасность работы и допускающих применение переменного тока.



Фиг. 155.

Печь о-ва „Нитрум“ („Elektro Nitrum Akt. Ges.“ in Rhina) изображена на фиг. 157 и представляет собою цилиндрический сосуд *O*, который является „камерой сжигания“ азота. В эту камеру входят три электрода *E* с железной головкой, между которыми получается вольтова дуга в форме шара. Воздух вдувается по касательной через три сопла *L*, омывает стенки, охлаждая их, направляется круговым вихрем в центр огненного шара — к точке наивысшей температуры — и выходит из камеры через капиллярную трубу *A*, охлаждаемую водою. В этой капиллярной трубе газы, проходя со скоростью в несколько сот метров в секунду, интенсивно охлаждаются и поступают в водотрубный котел *D* с целью использования тепла еще сильно горячих газов. Печи диамет-

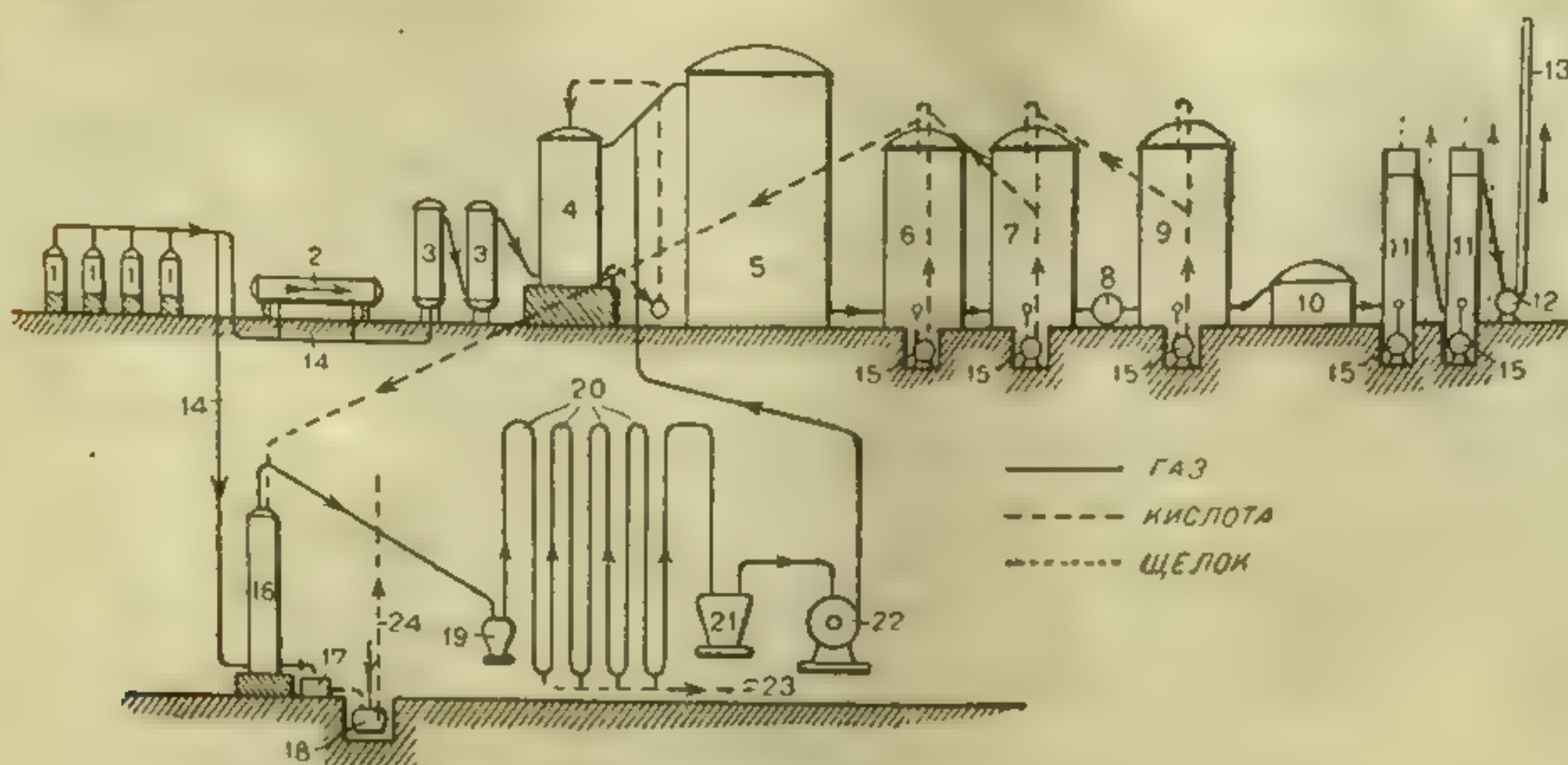
ром в 4 м и высотой в 2—3 м дают газ, содержащий 3—3,5% NO. На фиг. 158 дан внешний вид печи о-ва „Нитрум“ на заводе в Рина (Rhina-Baden). *O* — собственно печь, *B* — труба для ввода воздуха с тремя отростками, *E* — электроды и *A* — капиллярная труба для вывода газовой смеси, содержащей NO, и *C* — паровой котел.

На заводах о-ва „Нитрум“ изготовляют N_2O_4 путем глубокого охлаждения газов и из нее готовят азотную кислоту.

Схема переработки газов, выходящих непосредственно из печей, представлена на фиг. 159.

Выходящие из печи *O* горячие газы, содержащие NO, поступают в трубу *A*, где совершается первое охлаждение их водою до 900°.

Дальнейшее охлаждение газов совершается в паровом котле *D*, откуда газы с температурой в 300° поступают в холодильник *K*, где они



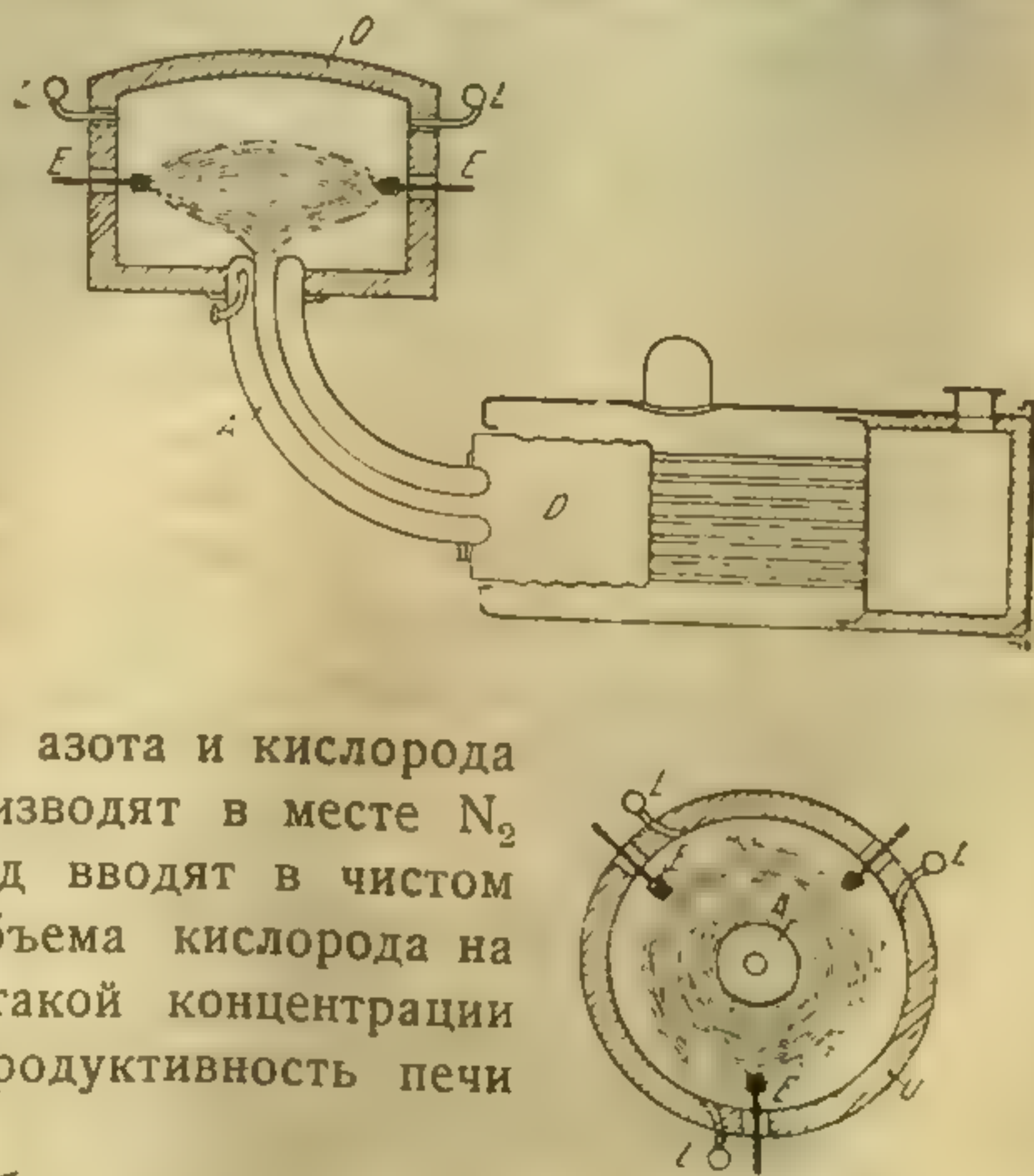
Фиг. 156.

охлаждаются до температуры в 40° и направляются в окислительный резервуар *R*, где NO переводится в NO_2 . Из окислительного резервуара двуокись азота поступает в холодильник *I*, затем в конденсатор *M*, где охлаждается до -70° и уплотняется до N_2O_4 , который выделяется в твердом виде.

Отработанные холодные газы идут в холодильник *I* для охлаждения поступающих в конденсатор *M* газов, и оттуда, пройдя вентилятор *V*, поступают в печи *O*. Ввод азота и кислорода взамен полученного N_2O_4 производят в месте N_2 и O_2 , причем азот и кислород вводят в чистом виде, при концентрации 1 объема кислорода на 1 объем азота. Благодаря такой концентрации поступающего в печь газа продуктивность печи повышается на 25%.

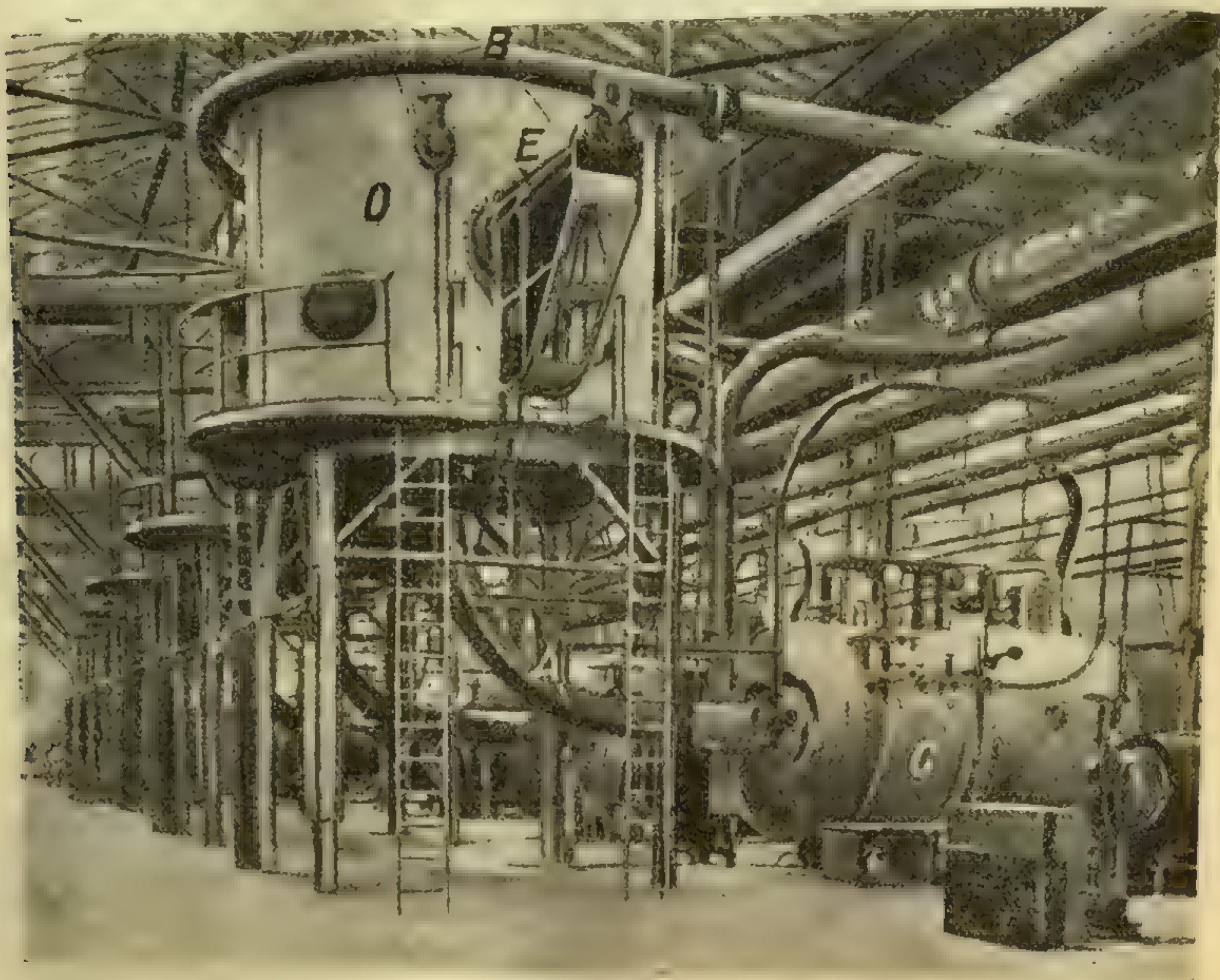
Низкую температуру, необходимую для охлаждения N_2O_4 , в конденсаторе *M* получают с помощью охлажденного в холодильных машинах какого-либо газа (напр. этана).

В конденсаторе *M* получается твердый N_2O_4 , который после таяния дает окись азота с содержанием 98% NO_2 . Концентрированный



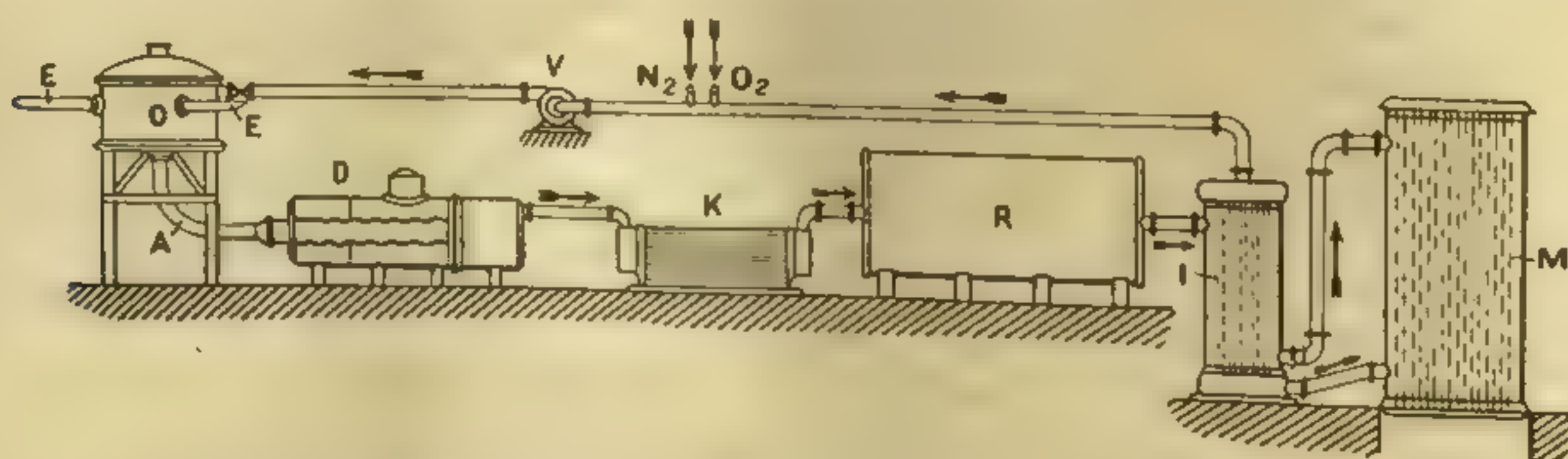
Фиг. 157.

газообразный NO_2 прекрасно сохраняется и транспортируется в железных сосудах.



Фиг. 158.

Большое удобство концентрированного NO_2 заключается в возможности легкого перевода его в азотную кислоту. С этой целью NO_2 приводят в соприкосновение с водою в кислородной среде в маленьких каменных башнях, насаженных камнем. Снизу впускают смесь NO_2



Фиг. 159.

и кислород (воздух), сверху — воду. Полученная азотная кислота содержит 70—80% HNO_3 и может быть переведена в 100%-ную различными методами.

Способ о-ва „Нитрум“ эксплуатируется на заводах в Рина (Баден — Германия), Бодио (Швейцария) и в Черновицах (Австрия). Мощность всех установок достигает 55 000 киловатт.

Способ Баденской анилиновой и содовой фабрики („Badische Anilin- und Soda-fabrik“). Электрическая печь, эксплуатируемая Баденской фабрикой, была разработана в 1905 году Шенхерром (Schönheerr) и Гессбергером (Hessberger).

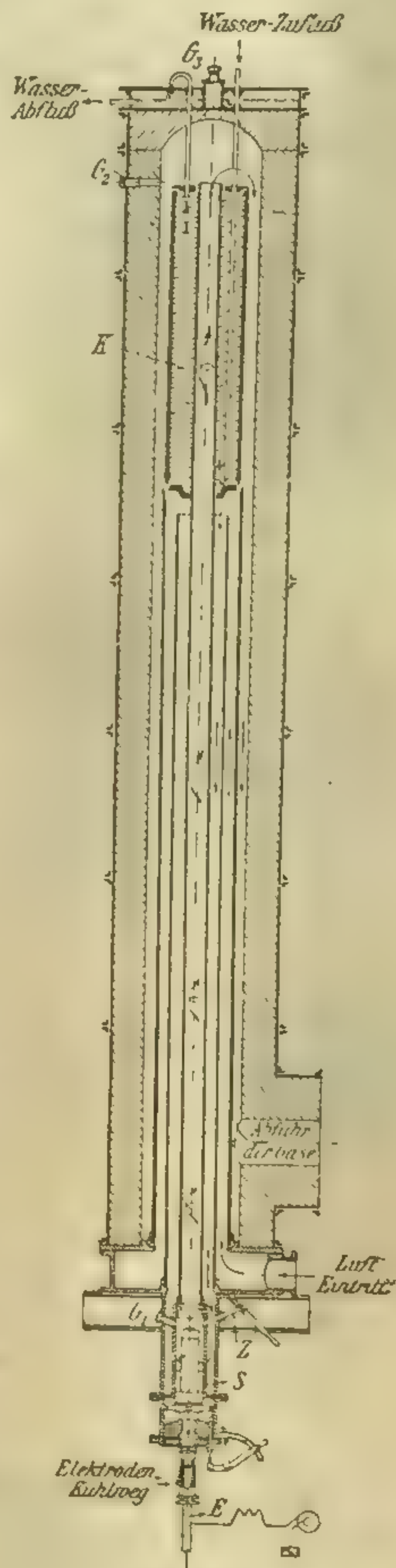
Печь состоит (фиг. 160) из ряда концентрически расположенных железных труб. Внешняя труба изнутри футерована огнеупорным кирпичом. Воздух поступает снизу в отросток, идет по трубе вверх, подогреваясь теплом газов реакции. На высоте $\frac{2}{3}$ печи воздух поступает в другую трубу, опускается вниз и поступает в центральную реакционную трубу, где образуется вольтова дуга. Из этой трубы воздух, содержащий NO, поступает в кольцевое пространство шамотной трубы, откуда через патрубок выходит для дальнейшей переработки.

Находящийся снизу реакционной трубы железный электрод S имеет пустоту для охлаждения водой. С течением времени электрод вследствие улетучивания и окисления железа изнашивается, и его приходится поднимать вверх.

В момент пуска печи вольтова дуга образуется между электродами S и G_1 ; последний находится в нижней части центральной трубы. Но, благодаря движению воздуха вверх, конец электрической дуги начинает постепенно подниматься, пока не достигнет электродов G_2 и G_3 , заполняя реакционную трубу. Длина дуги достигает 7 м, представляя собою устойчивый, спокойно горящий столб.

Газы из описанной печи выходят с содержанием 1,5—2% NO.

Внешний вид печей высотой около 10 м представлен на фиг. 161.



Фиг. 160.

По способу Баденской фабрики работают заводы как в Германии, так и в Норвегии.

Способ Мосцицкого. В способе Мосцицкого (Moscicki) электрические печи снабжены двумя концентрически расположенными трубообразными медными электродами, находящимися в магнитном поле (принцип Биркеланда и Эйде). Вольтова дуга образует светящийся, большой величины, диск. Сквозь этот диск продувается воздух.

Печи по системе Мосцицкого работают на заводе в Чипписе.

Расход электрической энергии в дуговых способах.

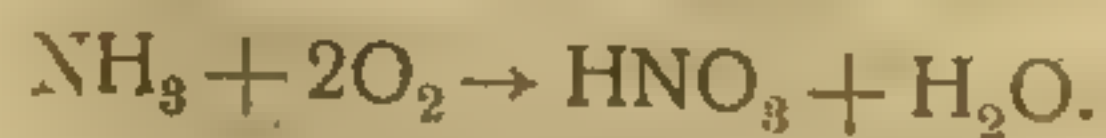
Расход электрической энергии в зависимости от конструкции печей различен. Один киловатт-час энергии дает от 60 до 90 г азотной кислоты.

По расходу электрической энергии самым совершенным способом является способ о-ва „Нитрум“. Выход азотной кислоты на 1 киловатт-час дан в нижеприведенной таблице:

Наименование способов	Выход HNO_3 в г на 1 киловатт-час
Способ Мосцицкого	60 г
„ Паулинга	60 „
„ Биркеланда и Эйде	69 „
„ Баденской анилиновой и содовой фабрики	70 „
„ Акционер. о-ва „Нитрум“	90 „

Получение азотной кислоты окислением аммиака.

Кюльман в 1839 г. впервые произвел окисление аммиака в азотную кислоту, применяя в качестве катализатора платину:



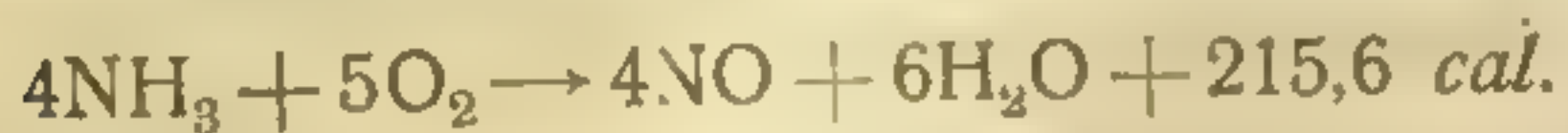
В то время вырабатывать таким образом азотную кислоту было невыгодно вследствие высокой стоимости аммиака. Лишь через 65 лет, когда были усовершенствованы методы улавливания аммиака, получаемого при коксовании каменного угля, и после экспериментальной разработки этой реакции Оствальдом, был построен первый опытный завод в Вестфалии, а затем в различное время возникли заводы в различных государствах Европы и Америки.

В начале настоящего столетия в связи с недостатком аммиака, необходимого для получения азотной кислоты и сульфата аммония, были разработаны практически пригодные методы фиксации атмосферного азота с целью получения аммиака. В связи с потребностью в аммиаке были улучшены методы улавливания аммиака, получаемого при коксовании каменных углей, и газирования торфа. В этих процессах аммиак получается в качестве побочного продукта.

В качестве исходного сырья для фабрикации азотной кислоты в громадных количествах применяют синтетический аммиак, полученный из азота и водорода (см. вторую часть курса „Производство щелочей“, второе издание).

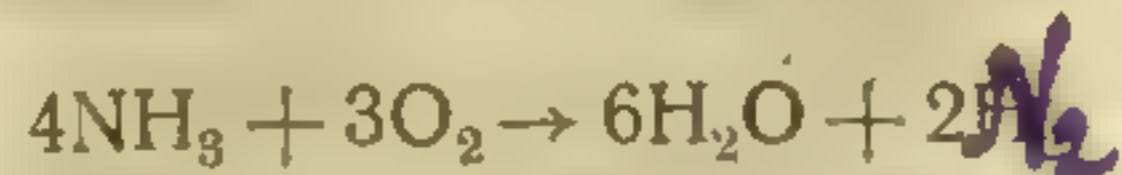
Полученный каким-либо вышеописанным способом аммиак может быть окислен в NO, который в дальнейшем превращается в азотную кислоту теми же способами, которые применяются и в дуговом методе.

Образование азотной кислоты из аммиака протекает по следующей реакции:



Реакция окисления NH_3 протекает лишь в присутствии катализаторов, из которых наиболее активным является платина.

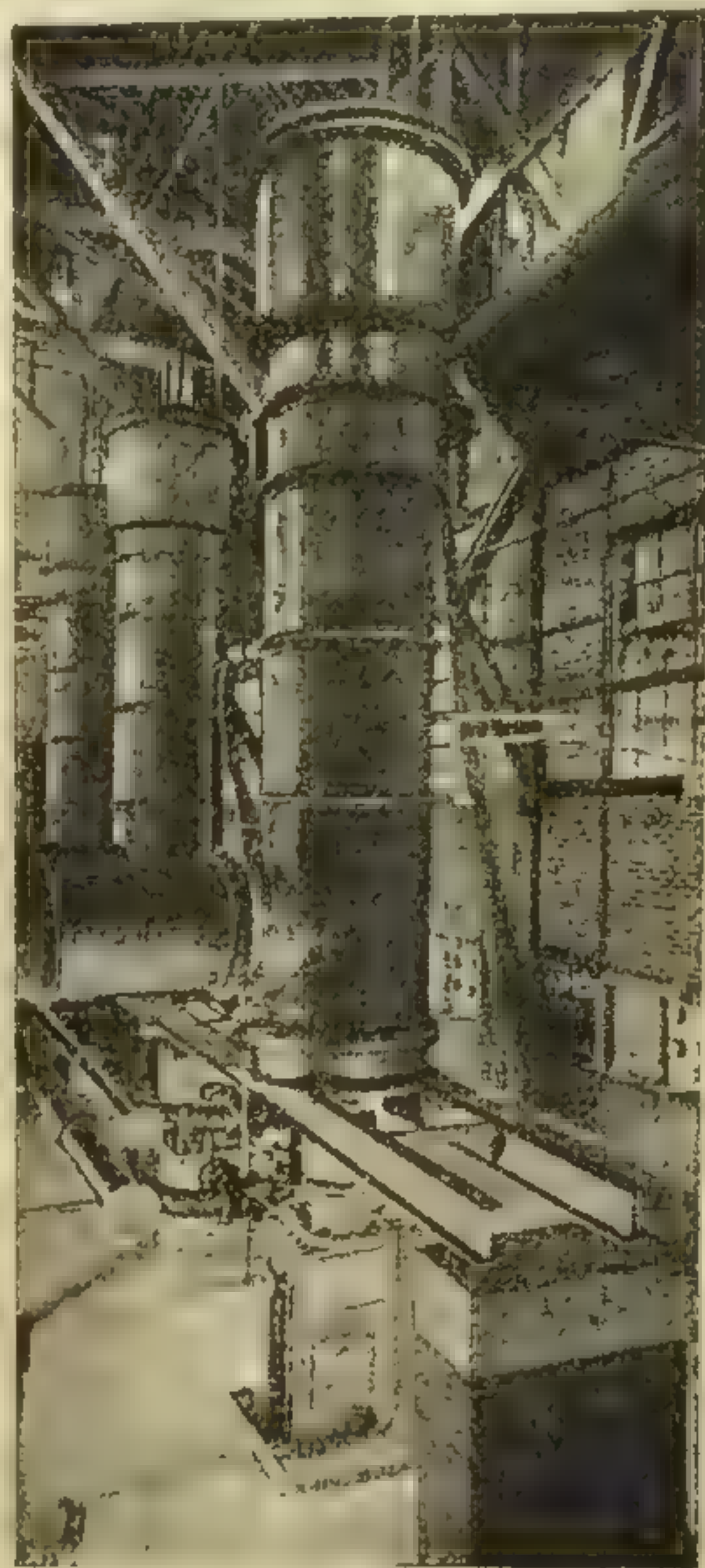
В случае долгого соприкосновения катализатора с NH_3 или, что одно и то же, в случае уменьшения скорости реакции окисление аммиака может дойти до элементарного азота:



Поэтому на практике стремятся возможно быстрее пропустить аммиак через аппарат с катализатором с целью избежать образования азота.

Реакция окисления аммиака — реакция экзотермическая; на одну молекулу азота выделяется 870 cal. С целью получения достаточной для практической цели скорости реакции работают при температуре 600—700°.

При пропускании смеси воздуха с 9,5% NH_3 через платиновую сетку площадью в 3,3 кв. см наилучший выход получается при 500°, что видно из нижеследующей таблицы (см. стр. 274).



Фиг. 161.

Температура в °C	% превращения в NO	% неокисленного NH ₃	Азота в % (из аммиака)
350	60,25	17,72	22,03
400	84,66	3,43	11,91
450	93,10	1,08	5,82
500	95,73	0,00	4,00
550	92,65	0,00	7,35
730	71,89	0,00	28,11

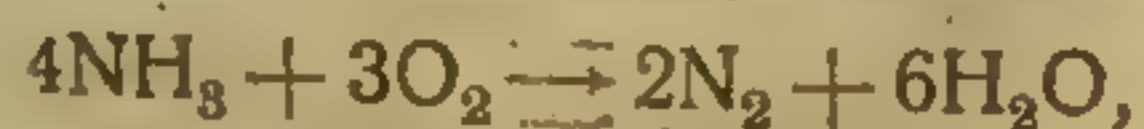
Таким образом при температуре выше 500° в газовой смеси не будет содержаться NH₃.

При температуре ниже 500° в газовой смеси находится неокисленный аммиак, который, реагируя с NO, дает азот:



Этим объясняется нахождение в газовой смеси при температурах окисления ниже 500° элементарного азота.

Нахождение элементарного азота в газовой смеси при температурах выше 500° объясняется следующей реакцией:



т. е. окисление NH₃ идет до элементарного азота, что конечно крайне невыгодно.

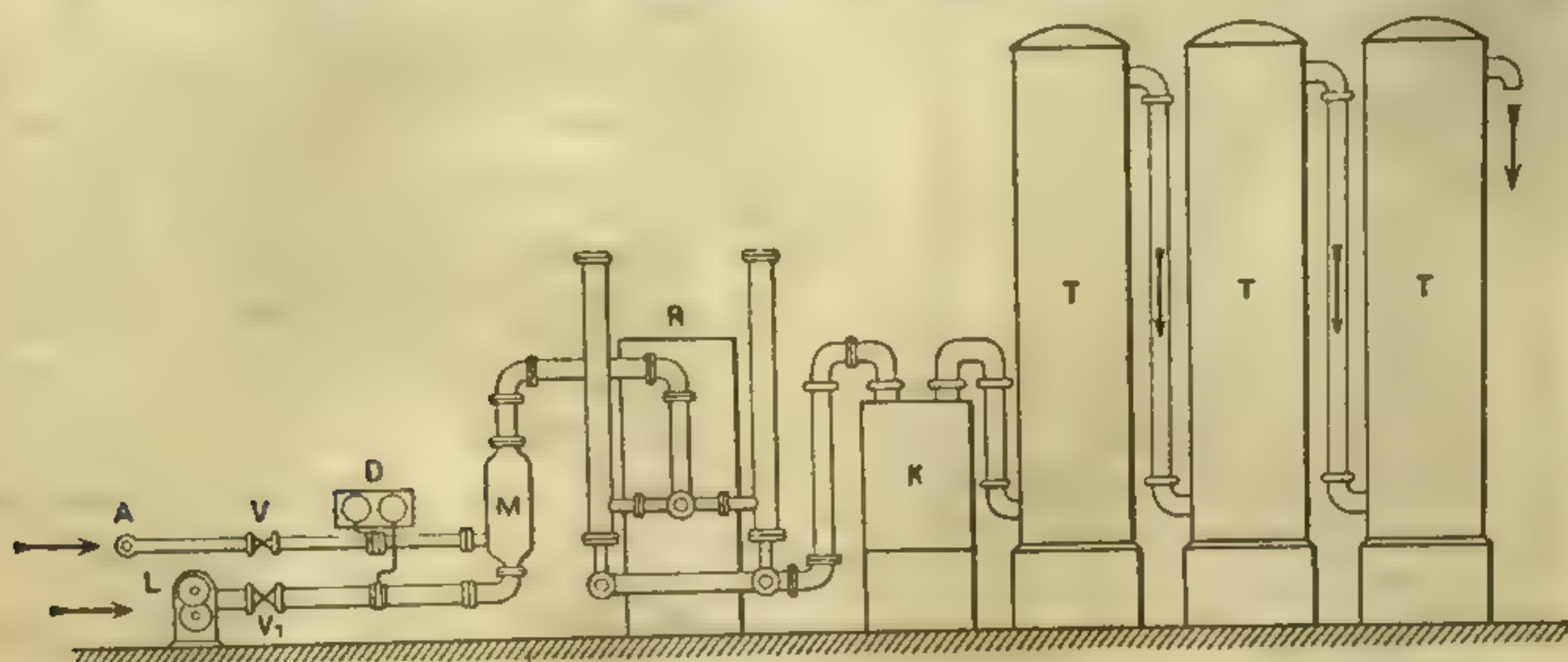
Процесс окисления аммиака в смысле выходов зависит от целого ряда факторов: от природы катализатора, от характера поверхности его, от температуры и от скорости прохождения через контактный аппарат газов (NH₃ + воздуха).

При катализаторе в форме платиновой сетки, сплетенной из нитей в 0,03 мм диаметром (1000 отверстий на 1 кв. см), благоприятная температура контактирования находится около 620°. С увеличением поверхности сетки температура реакции может быть понижена.

На фиг. 162 изображена схема установки для получения азотной кислоты из аммиака по Оствальду, который разработал этот способ.

Аммиак и воздух по трубам А и L поступают в камеру смешения М. Азот поступает из газгольдера, воздух берется из атмосферы и подается вентилятором. Оба газа в отношении 1 объема аммиака на 10—12 объемов воздуха подаются под постоянным давлением, для контролирования которого имеются манометры D. Из камеры смешения газы поступают в контактный аппарат R, состоящий из двух вставленных друг в друга труб. Газы проходят снизу вверх в коль-

цевом пространстве, образованном внешней и внутренней поверхностью труб. В верхней части внутренней трубы установлен катализатор, представляющий собою тонкую пористую пластинку из платины. Время соприкосновения газов с катализатором варьирует от 0,01 до 0,001 секунды. Из кольцевого пространства газы, пройдя катализатор, поступают во внутреннюю трубу, откуда идут в конденсационную установку, состоящую из холодильника *K*, одной окислительной башни *T* и двух башен *T*, *T*, для превращения NO_2 в азотную кислоту. Холодильник *K* сооружается из ряда гончарных труб, омываемых водою,



Фиг. 162.

окислительная и поглотительная башни *T*, *T* — из кислотоупорного кирпича с заполнением кирпичной насадкой или же цилиндриками, как в башне Г л о в е р а, применяемой в производстве серной кислоты.

В башнях получают кислоту с содержанием 50 — 55% HNO_3 .

Практически удастся превратить в азотную кислоту около 90% аммиака, при превращении аммиака в контактном аппарате в 93 — 94% от теории.

Необходимый для процесса аммиак добывается из аммиачной воды¹, на которую при постоянном помешивании и нагревании действуют известью (CaO). Находящиеся в аммиачной воде H_2S и CO_2 связываются CaO , благодаря чему устраняется переход их в аммиак. После просушки газ поступает в газгольдеры, откуда он подается в камеры смешения.

При применении аммиака, полученного из кальций-цианамиды, аммиак приходится очищать от следов фосфористого водорода, соединений Si и др., которые в случае присутствия их в газовой смеси отравляют катализатор, т. е. делают его малодейственным в смысле окисления NH_3 .

В способе Франко-Каро в качестве катализатора применяют не платиновую пластинку, а платиновую сетку. Схема установки полу-

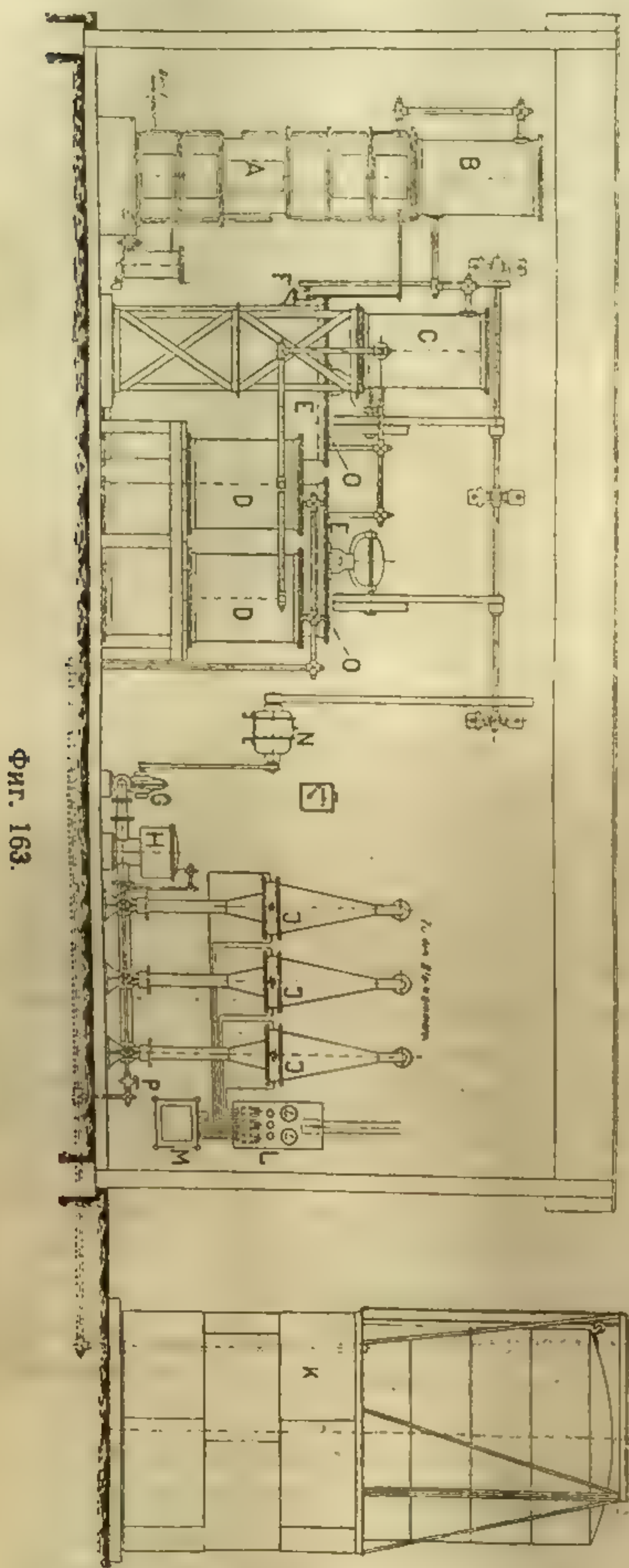
¹ Сырой нашатырный спирт, полученный на коксовальних заводах.

чения азотной кислоты из аммиака по способу Франко-Каро,

усовершенствованному фирмой „Ватаг“¹, изображена на фиг. 163.

Аммиак получается из аммиачной воды путем выделения его известью в цилиндрических снабженных мешалкой котлах *E, E*. Из котлов для получения NH_3 последний с помощью насоса *F* нагнетается в колонну *A*, являющуюся перегонным аппаратом, куда снизу поступает пар. Содержащиеся в аммиачном газе пары воды конденсируются в холодильниках *B* и *C*, откуда аммиак поступает в промыватели *D, D*, где NH_3 очищается с помощью едкого натра. Затем аммиак поступает в газгольдер *K*, или же непосредственно поступает через кран *P* в регулятор *H*, где происходит смешение его с воздухом, нагнетаемым вентилятором *G*.

Из регулятора *H* вполне определенная и постоянная смесь газов, состоящая из 10 объемов воздуха и 1 объема газообразного аммиака, поступает в контактные камеры *J, J, J*, где происходит окисление аммиака. В контактном аппарате, представляющем в сечении четырехугольник², помещается ряд очень тонких сеток из платиновой проволоки; эти сетки расположены гори-



Фиг. 163.

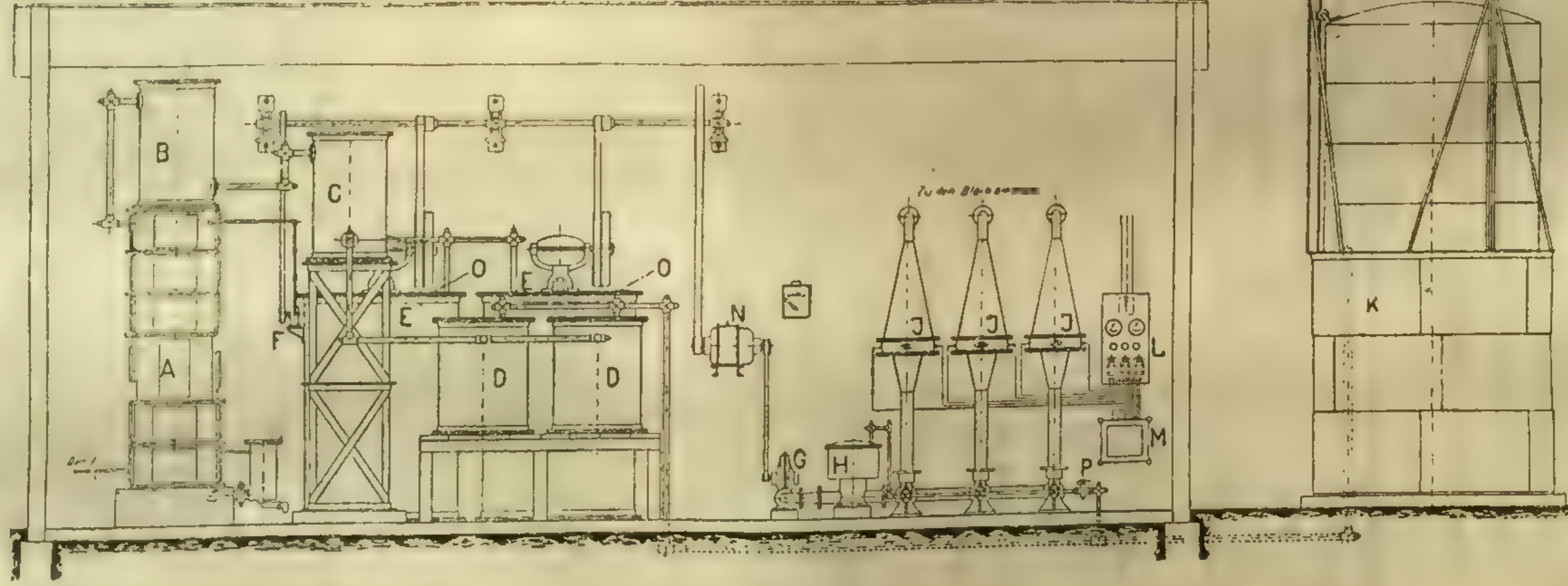
зонтально; под ними устроена горелка, работающая водородным пла-

¹ Слово „Ватаг“ составлено из начальных букв наименования фирмы „Berliner-Anhaltische Maschinenbau Akt.-Gesellschaft“.

² В последние годы применяют аппараты круглого сечения.

чения азотной кислоты из аммиака

по способу Франко-Каро, усовершенствованному фирмой „Batag“¹, изображена на фиг. 163.



Фиг. 163.

Аммиак получается из аммиачной воды путем выделения его известью в цилиндрических снабженных мешалкой котлах *E, E*. Из котлов для получения NH_3 последний с помощью насоса *F* нагнетается в колонну *A*, являющуюся переносным аппаратом, куда снизу поступает пар. Содержащиеся в аммиачном газе пары воды конденсируются в холодильниках *B* и *C*, откуда аммиак поступает в промыватели *D, D*, где NH_3 очищается с помощью едкого натра. Затем аммиак поступает в газогорелку *K*, или же непосредственно поступает через кран *P* в регулятор *H*, где происходит смешение его с воздухом, нагнетаемым вентилятором *G*.

Из регулятора *H* вполне определенная и постоянная смесь газов, состоящая из 10 объемов воздуха и 1 объема газообразного аммиака, поступает в контактные камеры *J, J*, где происходит окисление аммиака. В контактном аппарате, представляющем в сечении четырехугольник², помещается ряд очень тонких секток из платиновой проволоки; эти секки расположены горизонтально; под ними устроена горелка, работающая водородным пла-

¹ Слово „Batag“ составлено из начальных букв наименования фирмы „Berliner-Anhaltische Maschinenbau Akt.-Gesellschaft“.

² В последние годы применяют аппараты круглого сечения.

менем, для пуска аппарата, который в дальнейшем нагрева не требует, ибо для процесса вполне достаточно того тепла, которое выделяется при окислении аммиака. Во время процесса платиновая сетка сама собою разогревается до темнокрасного каления; степень нагрева сетки наблюдается через особое окошечко.

Для переработки 33 кг аммиака в сутки пользуются сеткой площадью в 1625 кв. см при ее весе в 70—80 г.

Переработка аммиака достигает 93% от теории.

Отдельно контактный аппарат для окисления NH_3 в NO изображен на фиг. 164. Через трубу *a* в аппарат поступает газообразный аммиак. Воздух поступает в трубу *b*, куда он вдувается вентилятором. Означенные трубы (*a* и *b*) снабжены автоматически действующими клапанами *c* и *d* для регулирования притока воздуха и аммиака в необходимой пропорции. Воздух и газообразный аммиак при входе в аппарат смешиваются крыльями вращающегося колеса, сделанными из алюминия. Смесь газов по трубе *e* поступает в конусообразный аппарат, в нижней части которого, в месте *g*, расположена горизонтальная платиновая сетка. В воронку *f* поступает вода для охлаждения нижнего маленького конуса: вода выходит через отверстие *l*. Полученные окислы азота вместе с парами воды выходят из аппарата в конденсационную систему через трубку *k*.

Большой конус делают из алюминия. При пуске аппарата платиновую сетку разогревают при помощи электрического тока, для чего имеются клеммы *h*.

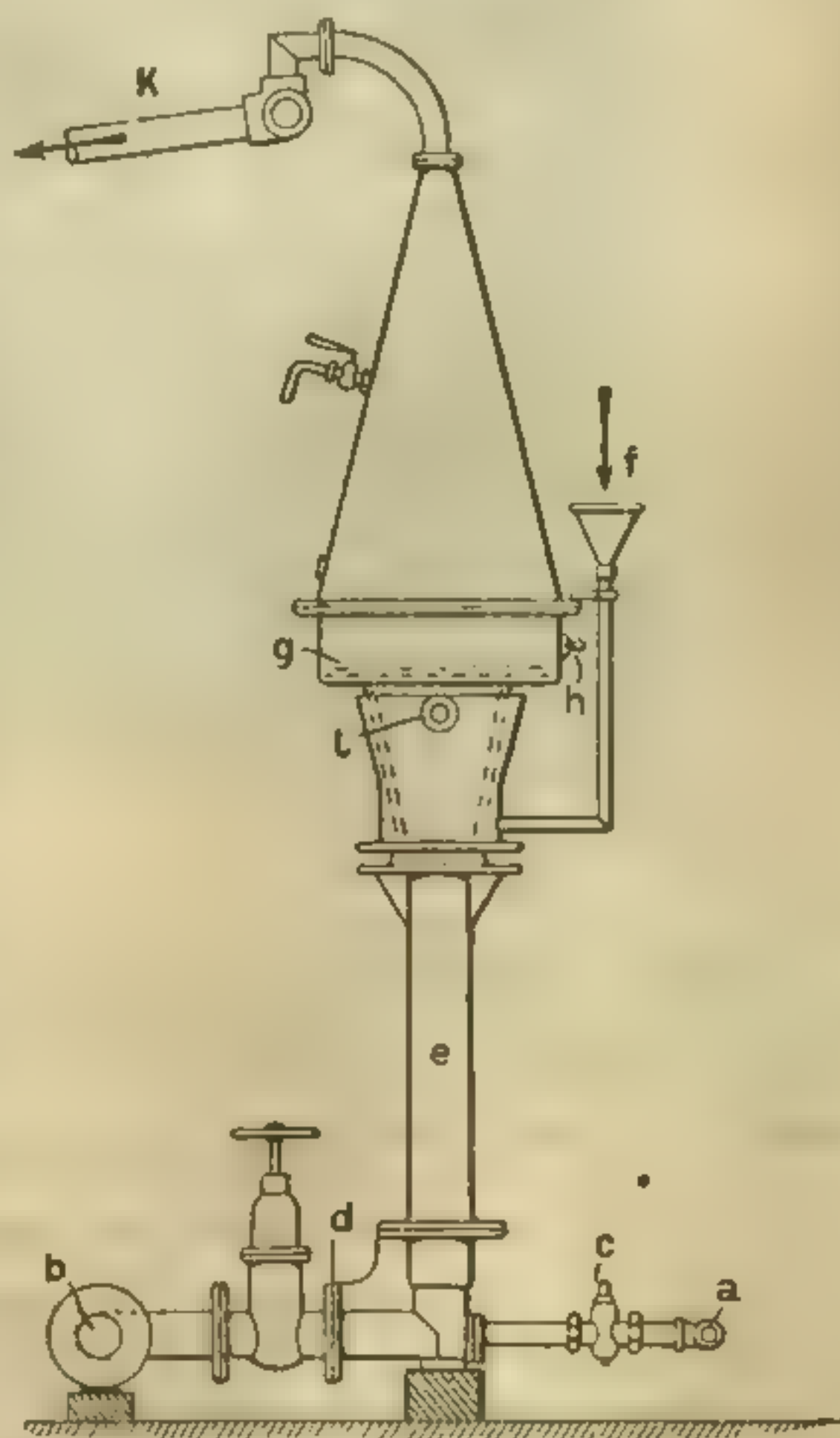
Обычно на 10—12 объемов аммиака дают около 100 объемов воздуха. На фиг. 165 изображена установка „Ваттаг“ для окисления аммиака в NO .

В Германии маленькие установки Франко-Каро применяются на многих сернокислотных заводах для получения азотной кислоты, выдвигаемой в башни Гловера (см. стр. 141).

Производительность таких маленьких установок варьирует от 500 до 1500 кг азотной кислоты в сутки.

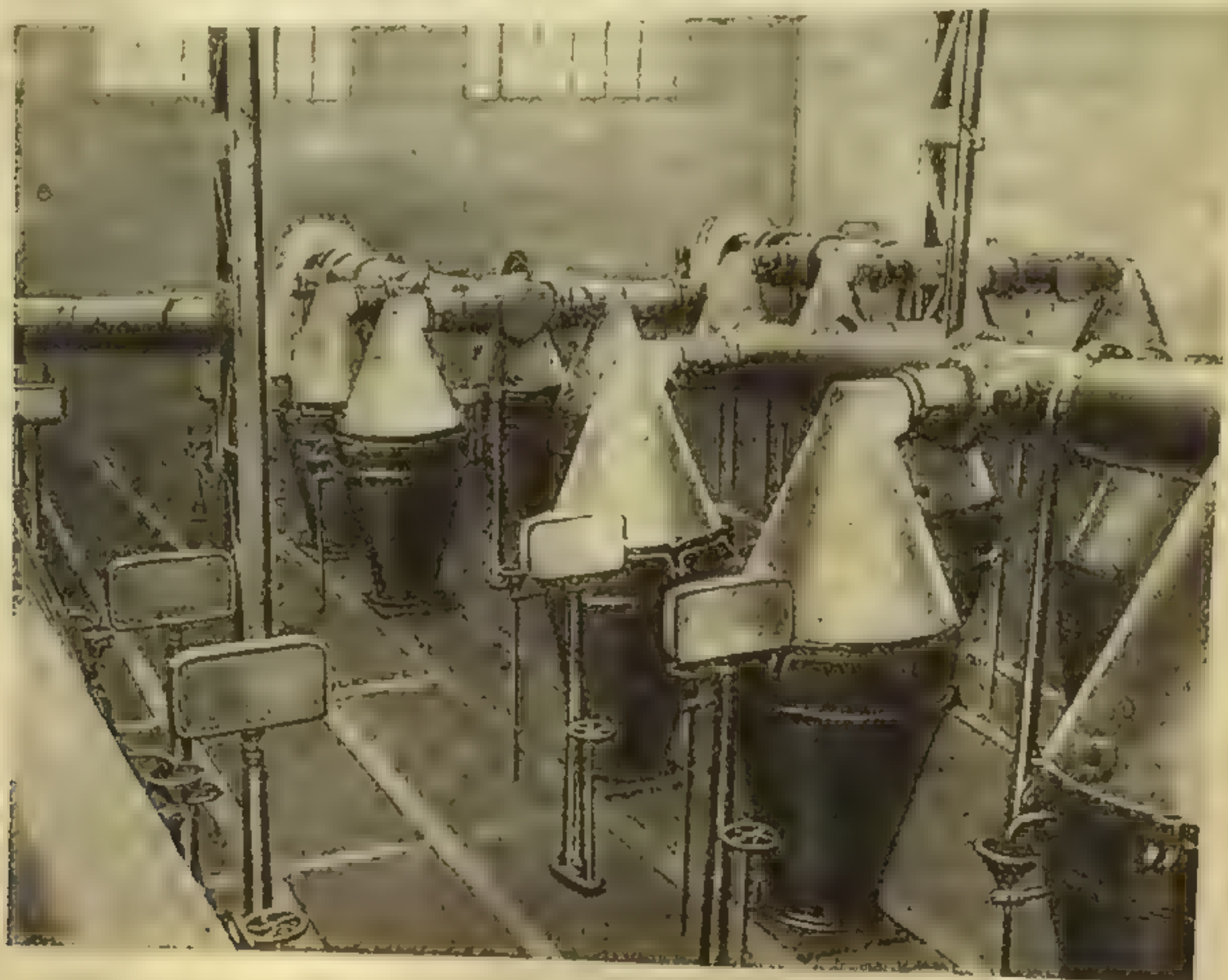
Вместо платины, как катализатора, можно применять окись железа с окисью висмута и др. катализаторы. В Америке в последние годы с успехом применяют сетки из платины-родия, которые обладают большей производительностью, чем платиновые, и служат дольше последних.

В Оппау (Германия) и в Саксонии работают с вышеназванным катализатором ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BiO}$), который перерабатывает 100 т NH_3 в сутки (Оппау).



Фиг. 164.

На некоторых заводах вместо платиновой сетки применяют фарфоровые платинированные шарики диаметром в 4 мм (Германия — Griesheim-Elektron); в Лотарингии на заводе в Vöschum'e применяют платиновые спирали высотой в 5 мм и т. д.



Фиг. 165.

Работа катализатора, состоящего из Fe_2O_3 с 3—4% BiO , при содержании в газовой смеси 9,2% NH_3 , при пропускании в час 22—23 л газовой смеси охарактеризована в следующей таблице:

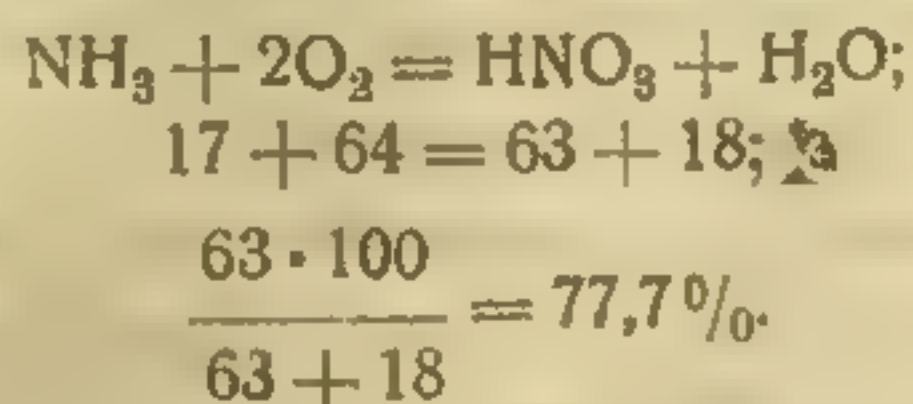
Температура в °C	% превращения в NO	% неокисленного NH_3	Азота в % (из аммиака)
500	87,7	6,24	6,1
550	94,4	1,76	3,8
600	94,9	0,00	5,1
650	92,0	0,00	8,0
720	91,5	0,00	8,5
760	88,3	0,00	11,7
815	84,4	0,00	15,6

Большие заводы для окисления аммиака в азотную кислоту имеются в Германии, Соед. Штатах, Франции, Италии, СССР и других странах. В СССР первый завод контактной азотной кислоты был

построен на юге в 1917 году. На этом заводе применяли в качестве исходного сырья аммиак, полученный из аммиачной воды. Второй мощный завод в СССР был пущен в 1927 году (в Центральном промышленном районе). На этом заводе азотную кислоту изготовляют из аммиака, полученного синтезом из элементов по способу Казале.

Как было указано выше, при окислении аммиака возможно получить азотную кислоту крепостью в $35 - 36^\circ \text{Bé}$ (что соответствует $50 - 51\%$ HNO_3). Для получения кислоты концентрированной (до 68% HNO_3) слабую азотную кислоту подвергают концентрации при помощи серной кислоты (см. ниже). В последние годы Фаузер (Fausser) предложил окислять NH_3 под давлением, благодаря чему удается получить сразу крепкую азотную кислоту (до 44°Bé).

Теоретически при окислении NH_3 возможно получить азотную кислоту, содержащую максимум $77,7\%$ HNO_3 , что можно вычислить, исходя из уравнения окисления

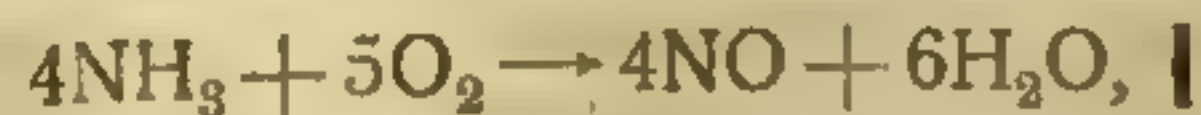


Практически вследствие целого ряда причин, как-то: понижения выхода HNO_3 (90% от теории), трудности поглощения последних следов окислов азота и др., удается получить лишь 50% ную азотную кислоту.

Экспериментальные исследования Фаузера показали, что при применении давления до 5 атм. количество азотной кислоты при том же количестве платины повышается в 4,7 раза, и кроме того обогащение воздуха кислородом улучшает выход. Опыты эти показали также, что давление оказывает благоприятное влияние на окисление NO и поглощение нитрозных паров водой. При применении давления происходит не только окисление NO в NO_2 , но и полимеризация в N_2O_4 .

При эксплуатации способа Фаузера в промышленном масштабе удается получить азотную кислоту в 44°Bé (что соответствует 74% HNO_3). В настоящее время находятся в работе несколько установок Фаузера.

Абсорбция окислов азота. Как видно из реакции окисления NH_3 ,



наряду с NO получаются пары воды. При окислении аммиака на один объем его, как было указано выше, берут около 10 объемов воздуха, т. е. значительно больше, чем это требуется по теории. Таким образом газы, выходящие из контактного аппарата, содержат NO , H_2O , O и N ; при этом соотношение элементарного азота к кислороду большее, чем для воздуха (часть кислорода воздуха израсходована на окисление азота до NO и водорода аммиака — до H_2O). Избыток воздуха необходим для дальнейшего окисления NO в NO_2 и кроме того выхода NO получают выше при избытке кислорода. Содержание NO составляет $8 - 9\%$. Полученную смесь газов пропускают через гранитные или керамиковые башни. Первая башня является окислительной (окисление NO в NO_2). Последующие башни орошаются водой (см. получение азотной кислоты дуговым способом). Последние башни оро-

шаются раствором поташа (или соды) с целью улавливания N_2O_5 . В этих последних башнях получают нитрит калия (или натрия). Практика западно-европейских заводов показала, что на 1 т окисляемого в сутки аммиака необходим объем башен в 150—200 куб. м.

В абсорбционной системе получают HNO_3 крепостью 35—38° Вё.

С целью получения более крепкой азотной кислоты (74% HNO_3), для конденсации и поглощения окислов азота применяют давление (см. выше, способ Фаузера) или же указанный процесс совершают при глубоком охлаждении.

В системе Фришера (Friescher) применяют керамиковые башни, затем керамиковые абсорберы (см. абсорбцию по Фришеру для соляной кислоты). Азотистый ангидрид (в конце системы) поглощают поташем, содой или серной кислотой. Система Фришера не оправдала возложенных на нее надежд в смысле выходов и производительности.

Анализ аммиака. Аммиак, полученный как побочный продукт при коксовании каменного угля, доставляется на заводы в виде аммиачной (газовой) воды с содержанием от 100 до 300 г в литре или от 10 до 34% NH_3 . При испытании ограничиваются определением общего содержания аммиака, т. е. определяют свободный и связанный аммиак и общее содержание серы (H_2S и др.); в исключительных случаях определяют содержание роданистого аммония (NH_4SCN) и железисто синеродистый аммоний $[(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

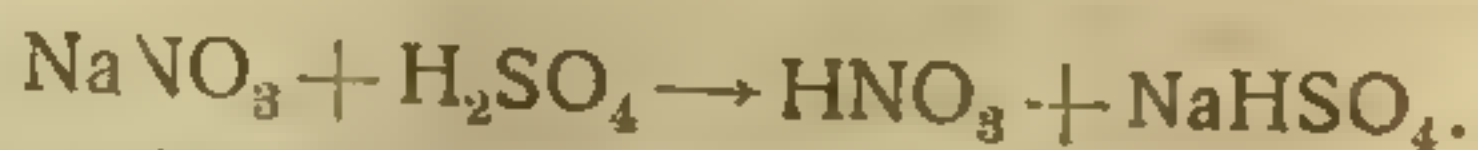
Для определения свободного аммиака к определенному объему аммиачной воды прибавляют воду с целью получить раствор уд. веса 0,92—0,93. При наличии аммиачной воды низшей концентрации, само собою разумеется, воды не прибавляют. К 20 куб. см разбавленной аммиачной воды прибавляют 20 куб. см нормального раствора соляной кислоты, жидкость кипятят до полного удаления CO_2 и H_2S и титруют обратно полунормальным раствором едкого натра. Вследствие сильной окраски жидкости прибавление к ней индикатора не представляется возможным, почему конец титрования определяют лакмусовой бумажкой. 1 куб. см нормальной соляной кислоты соответствует 0,17 г NH_3 .

Для определения всего аммиака, находящегося как в свободном виде (NH_3), так и в связанном (в виде солей), на аммиачную воду действуют при нагревании известковым молоком. Эту операцию производят в колбе, в пробку которой вставлена трубка, другой конец которой опущен в стакан с водою. Под влиянием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется аммиак, поглощаемый водою, которая титруется полунормальным раствором едкого натра.

С целью определения всей серы к 100 куб. см аммиачной воды прибавляют избыток бромной воды, что узнается по окраске и запаху жидкости, подкисляют соляной кислотой и кипятят до тех пор, пока не будет удален весь бром. После удаления брома жидкость фильтруют, нейтрализуют кислоту содой, стремясь все же получить раствор с слабо кислой реакцией, и серную кислоту осаждают хлористым барием.

Производство азотной кислоты из селитры.

Заводской способ производства азотной кислоты из селитры основан на реакции:



В качестве побочного продукта получается NaHSO_4 — кислый сернокислый натрий, или бисульфат.

Производить разложение селитры до средней соли (сульфата) по реакции: $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ не представляется возможным вследствие необходимости вести этот процесс при относительно высокой температуре, что сопряжено с разложением азотной кислоты на NO_2 , кислород и воду. Кроме того полученный в виде твердой сплошной массы сульфат (Na_2SO_4) с трудом извлекается из реторт, которые подвергаются быстрой порче. Вследствие этих причин процесс разложения селитры ведут при избытке серной кислоты и следовательно при низкой температуре. Бисульфат при температуре реакции ($150-160^\circ$) получается в жидком виде и легко может быть выпущен из реторты.

Селитра. Залежи чилийской (натровой) селитры находятся на западном берегу Южной Америки, в долинах Тарапака и Тахома. По одним данным месторождения эти были открыты еще в XVIII столетии, по другим — в 1821 году. Эксплоатация месторождений была начата в 1825 году. Упомянутое месторождение селитры с 1884 года принадлежит государству Чили, почему селитра носит название „чилийской“.

Месторождения чилийской селитры являются единственными в мире месторождениями, представляющими практический интерес¹. Другие месторождения, например Египта, Сахары, Туркестана, Кавказа, Крыма, Алтая и пр., не имеют существенного практического значения. В былое время практическое значение имело месторождение в Ост-Индии, где добывалась в незначительном количестве калийная селитра (KNO_3). В настоящее время ост-индские месторождения селитры выработаны и не эксплуатируются. В Чили практическое значение имеют пластообразные залежи и гнезда селитросодержащей породы, заключающей песок, хлористый натрий, гипс и другие минералы в конгломератах очень молодого геологического возраста.

Залежи селитросодержащей породы находятся на глубине $\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$ м от поверхности земли в виде слоя толщиной от $\frac{1}{4}$ до 1,5 м, носящего название каличе (caliche). Состав каличе довольно различен: содержание в нем NaNO_3 варьирует от 20 до 80%. Главнейшей по количеству содержания примесью является поваренная соль, содержание которой в каличе варьирует от 20 до 40%. Кроме хлористого натрия каличе содержит песок, сернокислые соли (Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 и др.), азотнокислый калий (KNO_3), подкислотнокислый калий (KJO_3), хлористый магний (MgCl_2), углекислый кальций (CaCO_3), окись железа, NaClO_4 и пр. и кроме того органические вещества и нерастворимые землистые части. Над слоем каличе расположен слой породы толщиной от 0,5 до 2,5 м, называемый костра (costra) и состоящий из песка, хлористого и сернокислого кальция, полевого шпата, фосфорнокислых солей, небольшого количества NaNO_3 и др. минералов. Над слоем костры находится слой, носящий название кука (chusa), толщиной около 0,3 м, содержащий около 1% NaNO_3 . Ниже слоя каличе находится конгело (congeló), состоящий из сернокислого и хлористого натрия и сернокислого кальция. Толщина слоя конгело не превышает 0,1 м.

¹ В самое последнее время в Мариентале (юго-западная Африка) открыты мощные месторождения натровой селитры, превосходящие по качеству чилийскую селитру.

В нижеприведенной таблице дан состав каличе и костры (в процентах).

Составные части	К а л и ч е					К о с т р а		
	I	II	III	IV	V	I	II	III
NaNO_3	41,12	53,5	30,00	24,9	49,05	12,5	13,6	14,6
KNO_3	3,43	17,25	4,50	2,5	—	2,6	1,3	1,7
NaJO_3	0,05	0,01	0,15 ¹	0,07	—	0,06 ¹	0,11	0,1
NaCl	3,58	21,28	20,00	24,5	29,95	16,0	19,3	27,2
Na_2SO_4	следы	1,93	5,00	6,5	9,02	7,5	6,7	—
HCl	—	—	—	—	4,57	—	—	—
MgCl_2	—	—	1,01	—	1,25	0,92	—	0,4
MgSO_4	10,05	1,35	0,90	6,5	—	0,08	9,7	7,5
CaCO_3	—	—	2,7	—	0,15	3,6	—	—
CaSO_4	3,86	0,48	—	4,5	—	—	2,7	3,8
$\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	2,80	—	—	—
Нерастворимого остатка . .	31,86	2,07	36,00	28,4	3,18	57,0	44,0	42,2
Влажность	5,00	0,79	—	2,0	?	—	2,4	2,6

Добыча чилийской селитры. Обычно селитросодержащую породу добывают взрывными работами с помощью динамита, грубо отделяют от породы и измельчают на дробильных машинах. Измельченную селитросодержащую породу (каличе и костра), содержащую главным образом азотнокислый и хлористый натрий, в открытых железных резервуарах выщелачивают горячей водой.

Раньше перерабатывали селитрянную породу, содержащую не менее 12—14% NaNO_3 . Теперь, по способу Гегенхейма переработке подвергают породу, содержащую всего лишь 6—8% NaNO_3 .

Процесс выщелачивания и выделения NaNO_3 основан на большей растворимости NaNO_3 в горячей воде, чем в холодной. Растворимость NaCl с повышением температуры возрастает лишь в незначительной степени. Селитросодержащую породу подвергают методическому выщелачиванию горячей водой в аппаратах, построенных и работающих по принципу аппаратов Чанкса. В ряд железных ящиков, снабженных паровыми змеевиками и деревянными, находящимися вблизи дна, решетками (ложное дно), загружают селитросодержащую породу. С помощью соответствующего трубопровода и кранов свежую воду направляют в резервуар с почти выщелоченной породой и наоборот

¹ Считая на иод. В каличе (III) содержится еще KClO_4 — 0,2% и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — 0,1%. В костре (I) содержится KClO_4 — 0,3% и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — 0,2%.

наиболее концентрированный щелок направляют в резервуар с свежей только что загруженной породой.

Полученный щелок спускают в кристаллизаторы, где выкристаллизовывается селитра, которую в дальнейшем промывают водой и высушивают. Полученная таким способом сырцевая селитра содержит от 95 до 97% NaNO_3 , до 1,25% хлористых соединений, до 1% сернокислых соединений, азотнокислый калий (KNO_3) (до 2% и выше), NaJO_3 (до 0,5%), азотнокислые соли кальция и магния, влагу (до 3%) и др. примеси.

Полученные во время кристаллизации маточные щелока употребляются для растворения новых количеств селитросодержащей породы. Однако с течением времени эти щелока в сильной степени обогащаются другими солями и выводятся из круговорота. Эти щелока вследствие содержания в них иода в виде иодистых и иодноватых солей¹ служат для извлечения его и в настоящее время являются главнейшими источниками для его добывания. В 1913 году при добыче 2 774 000 *т* селитры было добыто из маточных щелоков около 300 *т* иода.

Процесс переработки селитряной породы ведут далеко не совершенно. Около 30% от NaNO_3 , находящейся в селитряной породе, теряется безвозвратно. Главное количество селитры теряется в нерастворимом остатке, оставшемся после выщелачивания (около 14%).

До 9% теряется при сушке селитры и с маточными щелоками. Таким образом из добытых с момента эксплуатации месторождений 70 000 000 *т* селитры потеряно безвозвратно около 20 миллионов *т*.

Анализы продажной чилийской селитры даны в нижеприведенной таблице:

Составные части	в %	в %	в %
NaNO_3	95,20	94,16	94,25
KNO_3	—	1,76	1,24
NaNO_2	0,29	—	—
NaCl	0,98	0,93	1,18
KClO_4	—	0,28	0,24
MgSO_4	—	0,22	0,30
Na_2SO_4	0,87	—	—
NaJO_3	0,28	0,01	0,02
CaSO_4	—	0,10	0,04
MgCl_2	0,87	0,29	0,34
Нерастворимый остаток . .	0,08	0,14	0,17
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,09	—	—
Влажность	0,93	2,10	2,21

¹ Считая на NaJO_3 около 3%.

Общее количество селитры, находящейся в месторождениях Чили, точному учету не поддается и различными авторами определяется от 50 до 120 миллионов *т*.

В Чили для переработки селитряной породы имеется около 150 заводов. В последние годы все мелкие заводы закрыты и работают лишь 30—35 наиболее крупных заводов.

Добыча селитры в Чили возрастает с каждым годом, что видно из нижеприведенных данных (в *т*).

1890 год	685 000	1918 год	2 868 000
1900 "	1 494 000	1920 "	2 537 000
1905 "	1 755 000	1923 "	1 903 000
1910 "	2 465 000	1924 "	2 403 000
1911 "	2 521 000	1925 "	2 526 000
1914 "	2 463 000	1926 "	2 023 000
1916 "	2 912 000	1927 "	2 420 000
1917 "	3 004 000	1928 "	3 125 000

Наибольшее количество чилийской селитры потребляла (до европейской войны) Германия (около 30%), затем, в порядке уменьшения, Соединенные Штаты, Франция, Бельгия, Голландия, Англия и др. страны. Для целей промышленности расходовалось не более 20% от всей добычи. Остальные 80% применялись в сельском хозяйстве в качестве удобрения. В последние годы громадное количество селитры потребляла Америка, что видно из следующих данных (в *т*).

Страны .	1913 г.		1922 г.		1924 г.	
		%		%		%
Европа	2 059 963	73,4	570 073	44,1	920 516	43,4
Америка	677 253	24,2	507 662	43,8	1 023 540	48,3
Азия, Африка и Океания	87 197	2,7	155 881	12,1	172 037	8,3

Селитра применяется во многих отраслях промышленности. Она идет для фабрикации калийной селитры (KNO_3), необходимой для изготовления черного пороха и др. взрывчатых и пиротехнических веществ, применяется для очищения металлов, в производстве пикриновой кислоты (мелинита), в производстве стекла, для приготовления азотной кислоты, некоторых азотнокислых и азотистокислых солей, для подсолки мяса и пр. В прошлом столетии и в начале настоящего селитра была единственным сырьем для получения азотной кислоты и ее солей.

Месторождения селитры в СССР, как мы указывали выше, не имеют практического значения. В 1916 году были начаты разработки селитры в Туркестане (около села Кува), где общий запас селитры определялся менее чем в 1 500 *т*. В окрестностях Ашхабада (б. Полторацка) найдены месторождения селитры мощностью около 10 000—15 000 *т*. Отсутствие поблизости воды и дороговизна топлива не позволяют вести выщелачивание селитры, почему эти месторождения не эксплуатируются.

Размер ввоза селитры в Россию и в СССР в *т* представлен в нижеприведенной таблице и составляет от общей добычи ее в Чили всего лишь 1—2%.

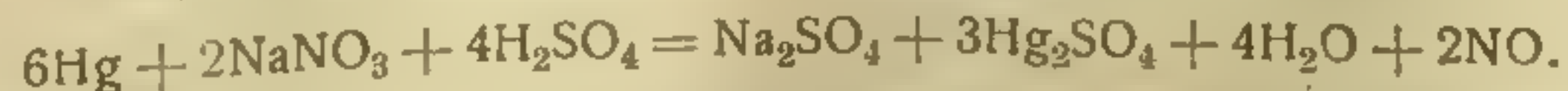
Г о д ы	Ввоз в <i>т</i> .
1910	29 093
1913	46 117
1914	54 833
1923 24	22 503
1924/25	8 074

Свойства селитры. Азотнокислый натрий (NaNO_3) в чистом виде содержит 63,48% N_2O_5 и 36,52% Na_2O , плавится при температуре 316—319° и кристаллизуется в прозрачных, бесцветных больших ромбоэдрах. Чистый азотнокислый натрий негигроскопичен, но при содержании в нем незначительных количеств хлористых соединений энергично притягивает влагу. Вследствие этого чилийская селитра, содержащая обычно до 1% хлористых соединений, будучи высушена, всегда притягивает некоторое количество влаги (до 3%).

Анализ чилийской селитры. Обычно чилийскую селитру анализируют на содержание в ней NaNO_3 , влаги, хлора, нерастворимого остатка и серной кислоты. В редких случаях определяют калий (в виде KNO_3) и иод. В заводской практике определяют лишь NaCl , Na_2SO_4 , нерастворимый остаток и влажность. Остальное (по разности) принимают за NaNO_3 . При содержании в чилийской селитре KNO_3 этот последний способ дает ошибку, достигающую 1%. В виду этого рекомендуется определять содержание азотной кислоты или же содержание калия.

Азотная кислота в селитре определяется с помощью нитрометра или газволюметра Лунге. При применении нитрометра берут среднюю пробу селитры весом в 20 г, высушивают ее при 110°, растирают в ступке в тонкий порошок, перемешивают и берут из средней пробы навеску около 0,35 г, в стеклянной трубке с притертой пробкой.

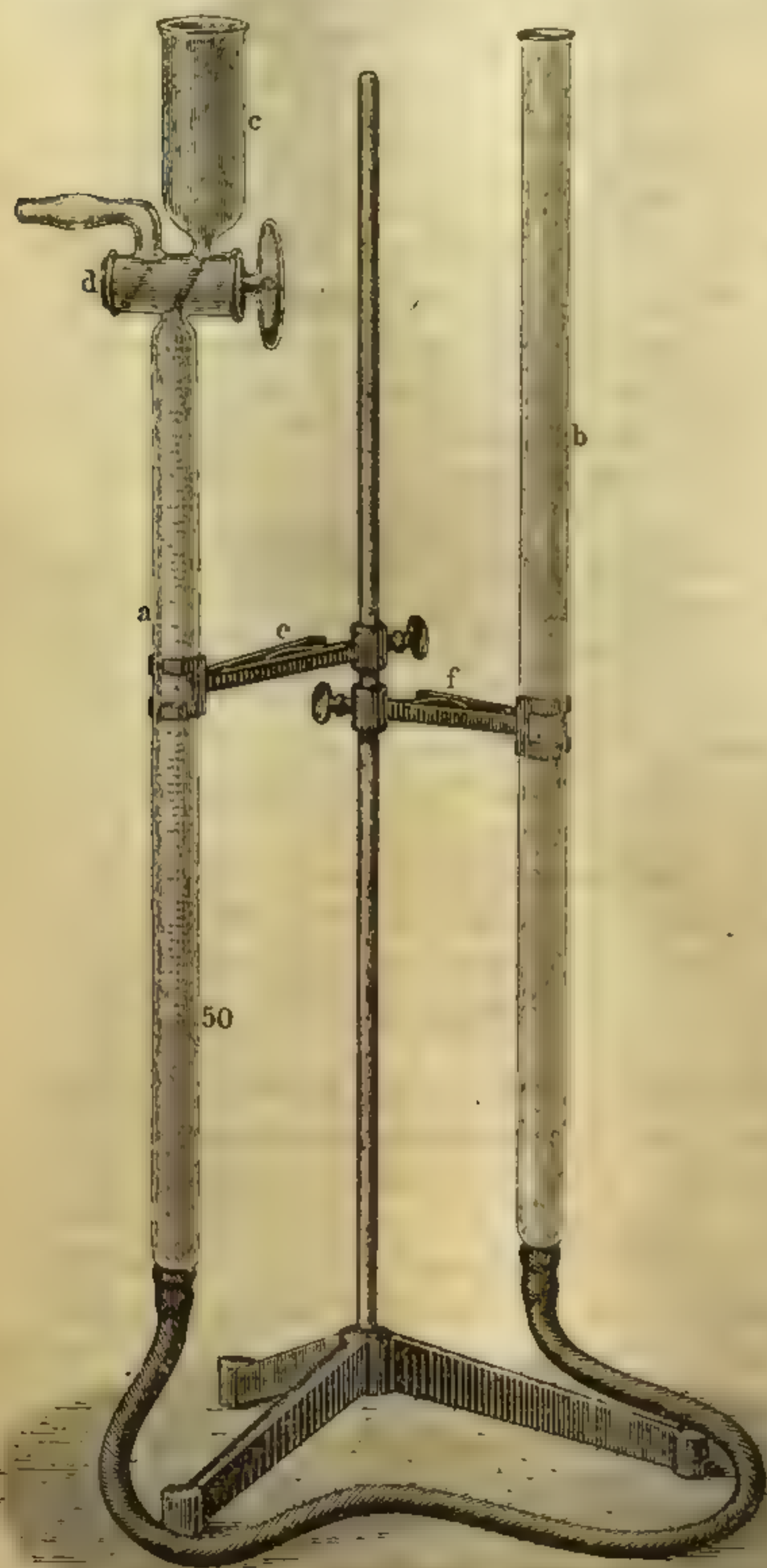
Навеску помещают в воронку *c* (фиг. 166) нитрометра, который состоит из градуированной трубки *a* с трехходовым краном *d* и из цилиндрической трубки *b*; обе трубки соединены в нижней своей части резиновой трубкой. После внесения испытуемого образца селитры в воронку *c*, вливают в нее около $\frac{1}{2}$ куб. см воды и после растворения селитры открыванием крана *d* сообщают воронку с градуированной трубкой *a*. Трубки *a* и *b* перед работой наполняются ртутью. Всасывание раствора селитры совершается опусканием уравнительной трубки *b*. Как только раствор селитры с кристаллами войдет в градуированную трубку *a*, воронку обмывают $\frac{1}{2}$ — 1 куб. см воды и вводят в нитрометр через ту же воронку 15 куб. см концентрированной серной кислоты, а бюретку *a* с содержимым энергично взбалтывают до прекращения выделения NO. Реакция, совершающаяся при взаимодействии ртути с селитрой и серной кислотой, может быть выражена уравнением:



После полного выделения газа и его охлаждения, примерно через $\frac{1}{2}$ часа, с помощью уравнительной трубки *b*, NO, находящийся в трубке *a*, приводят к атмосферному давлению и принимают, что каждые $6\frac{1}{2}$ делений раствора над ртутью соответствуют одному делению ртути. Отсчитывают объем газа и наблюдают барометрическое давление и температуру. Один куб. см NO соответствует 0,003805 г NaNO_3 . При объеме NO в *x* куб. см и при навеске селитры в *a* г процент содержания NaNO_3 определяется из формулы:

$$\% \text{NaNO}_3 = \frac{0,3805 : x}{a}.$$

Разложение селитры удобнее производить в отдельном аппарате (левая часть аппарата — фиг. 167), состоящем из сосуда *E* с уравнивающей трубкой *F*; после разложения селитры NO перепускают через трехходовой кран и отросток *b*, соединенный с отростком крана *d* каучуковой трубкой, в измерительную трубку *a* нитрометра.



Фиг. 166.

трубке *B* был бы на делении 100. При указанных уровнях ртути NO в газоизмерительной трубке *A* будет находиться при атмосферном давлении. $\%$ NaNO_3 в селитре вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,003805 \cdot v \cdot 100}{a}$$

где x — $\%$ NaNO_3 в селитре, v — объем NO в куб. см и a — навеска селитры в г. Для удобства вычисления пользуются заранее составленной таблицей, в которой указано скольким миллиграммам NaONO_3 соответствует 1 куб. см NO .

Удобнее всего определение NO в селитре производить с помощью газволюметра Лунге, изображенного на фиг. 167. Газволюметр состоит из трех стеклянных трубок, из которых трубка *A* градуирована на куб. см и служит для измерения объема NO ; трубка *C* — уравнивающая и *B* — редукционная. Все трубки соединены толстостенными каучуковыми трубками посредством стеклянного тройника *D* и заполнены ртутью. Редукционная трубка *B* в нижней узкой части градуирована на десятые доли куб. см от 100 до 130 куб. см и содержит при 0° и нормальном давлении 100 куб. см сухого воздуха. Реакция разложения селитры производится в отдельном аппарате (на рисунке слева) и NO переводится в измерительную трубку *A*. Перед анализом поднятием трубки *F* заполняют ртутью капиллярную трубку *a*, конец которой закрывают колпачком.

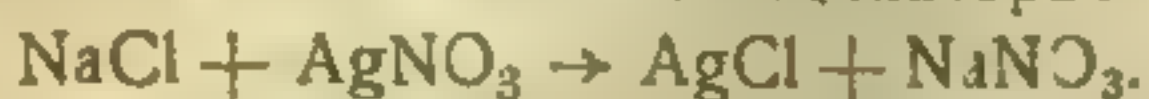
Разложение селитры в аппарате для разложения производят так же, как описано выше для работы с нитрометром. Трубку *A* и капилляр наполняют ртутью, отростки *b* и *d* соединяют и открытием крана перепускают NO в измерительную трубку *A*. Для этого трубку *F* поднимают, а трубку *C* опускают до тех пор, пока раствор не заполнит капиллярной трубки *a*. В дальнейшем трубки *A* и *C* устанавливают таким образом, чтобы уровень ртути в них был на одной высоте, а уровень ртути в редукционной

При объеме газоизмерительной трубки *A* в 100 куб. см отвешивают около 0,25 г селитры, при объеме в 50 куб. см достаточно отвесить 0,15 г.

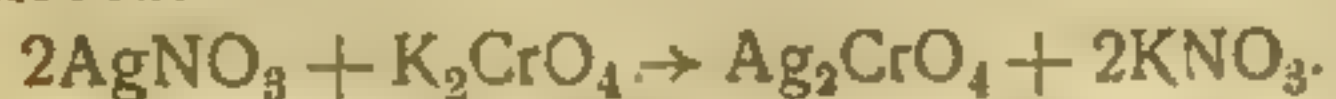
Влажность определяют высушиванием селитры в фарфоровой чашке в течение 4—5 часов при 130° до постоянного веса.

Сернокислые соли определяют весовым путем — осаждением хлористым барием из горячего раствора селитры горячим раствором BaCl_2 .

Хлористый натрий определяют титрованием децинормальным раствором азотносеребряной соли в присутствии хромокалиевой соли в качестве индикатора:



При приливании к испытуемому раствору селитры титрованного раствора AgNO_3 образуется взвешенный белый осадок AgCl ; после же соединения всего хлора, находящегося в хлористом натрии, с Ag азотносеребряной первая капля AgNO_3 с K_2CrO_4 дает Ag_2CrO_4 красного цвета:



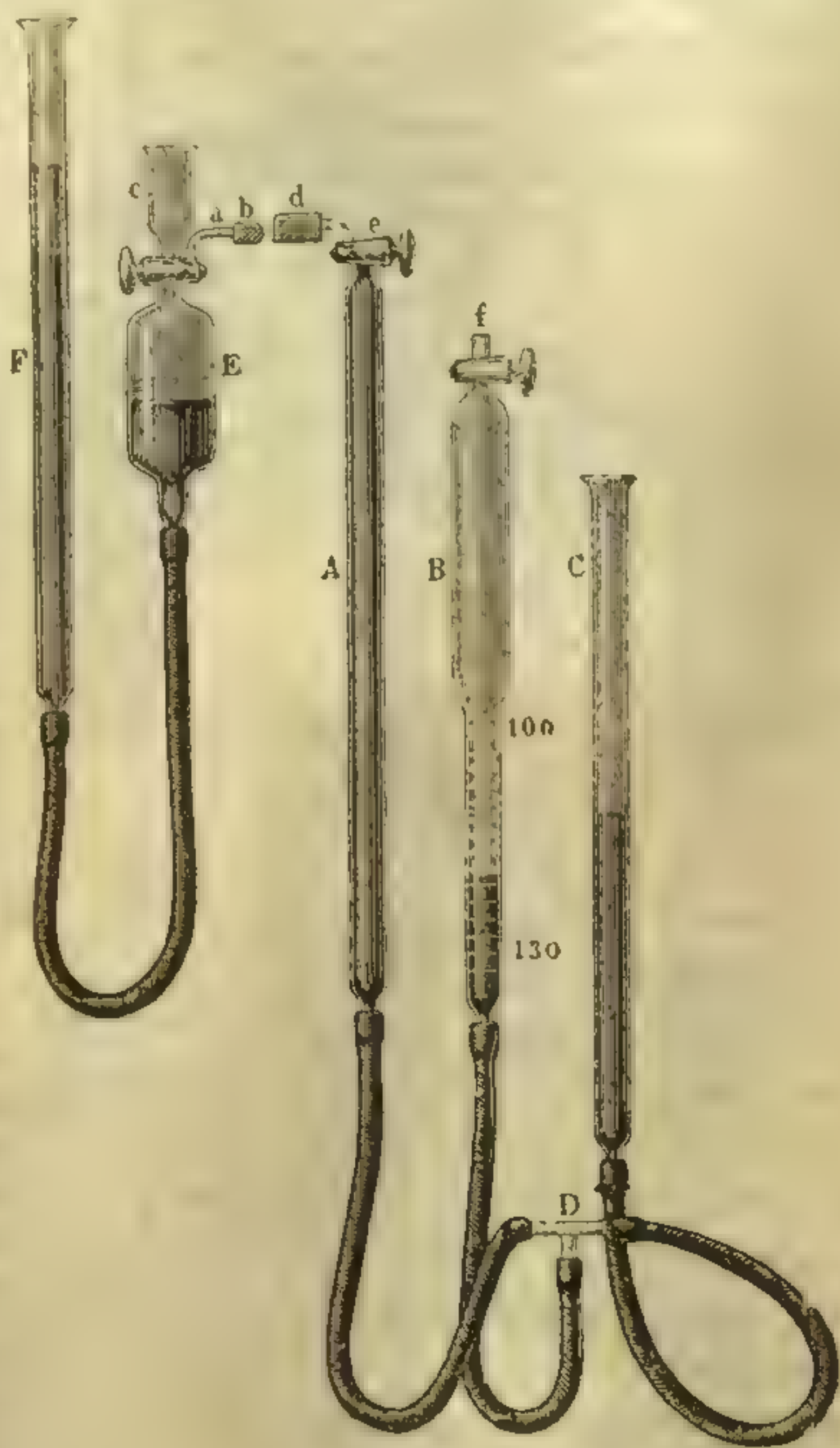
Этот момент указывает, что весь NaCl селитры вступил в реакцию с AgNO_3 , и титрование прекращают.

При определении хлористого натрия определяют и другие хлористые соли. Для титрования берут фильтрат, остающийся после выделения нерастворимого остатка.

Нерастворимый остаток в селитре определяют растворением 10 г образца в воде, фильтрацией раствора и промыванием остатка, полученного на фильтре.

Калий определяют в виде хлороплатината калия, перечисляя его на KNO_3 .

Анализ серной кислоты, необходимой для фабрики азотной кислоты, производят на содержание в ней главным образом Na_2SO_4 . Лишь в исключительных случаях определяют и другие примеси (см. анализ серной кислоты, стр. 238)



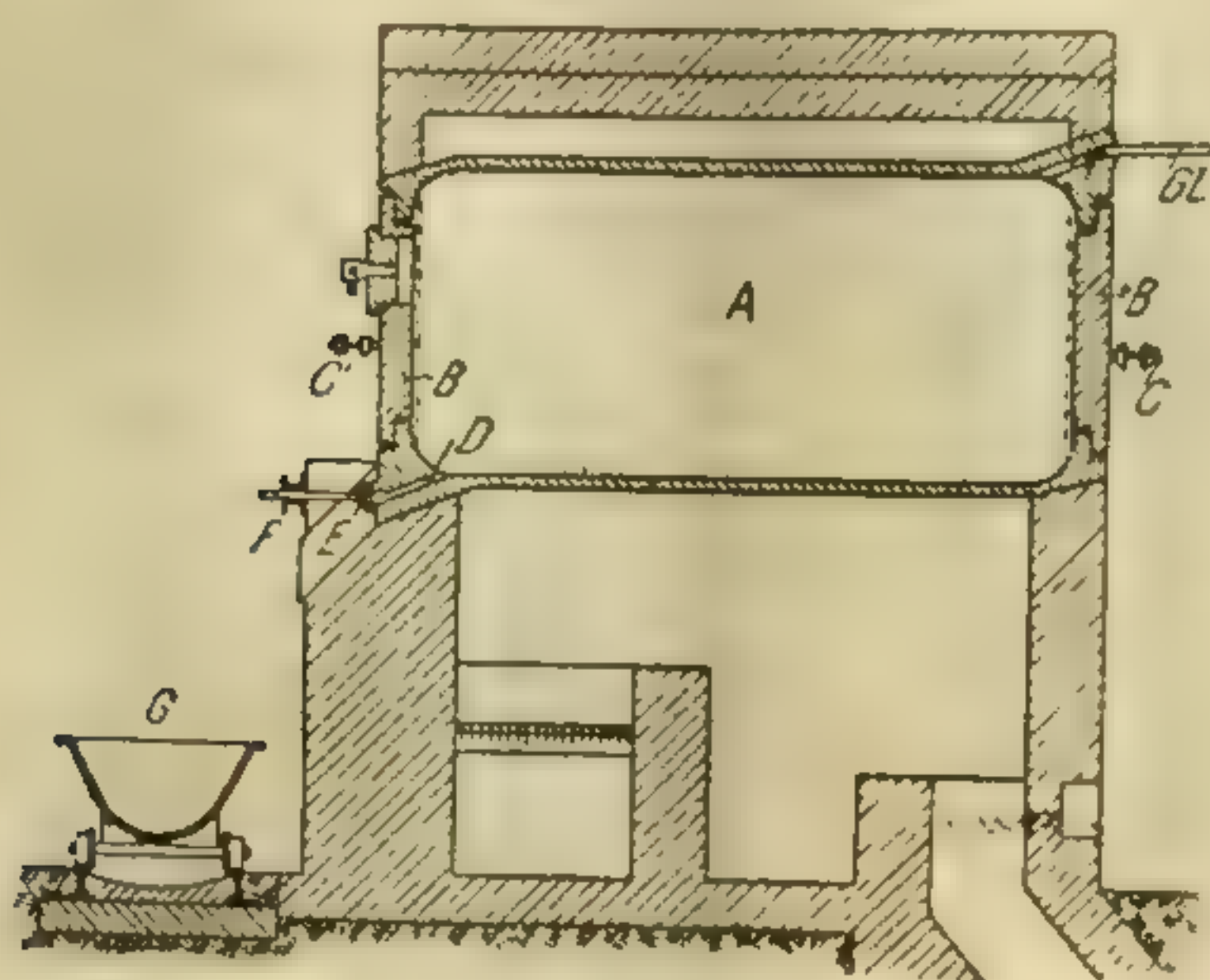
Фиг. 167.

Аппараты для получения азотной кислоты из селитры.

Разложение селитры обычно производят в чугунных ретортах, нагреваемых голым огнем. Полученные окислы азота пропускают через конденсационную систему, состоящую из холодильников, баллонов и башен, сделанных из керамического кислотоупорного материала. В некоторых системах применяют только холодильники и баллоны, в других — только баллоны и башни. С целью понизить температуру разложения селитры разложение производят в разреженном пространстве,

благодаря чему почти не образуется низших окислов азота, процесс разложения протекает быстрее, чем при атмосферном давлении и выхода азотной кислоты близки к теории.

В настоящее время эксплуатируются следующие способы получения азотной кислоты из селитры:

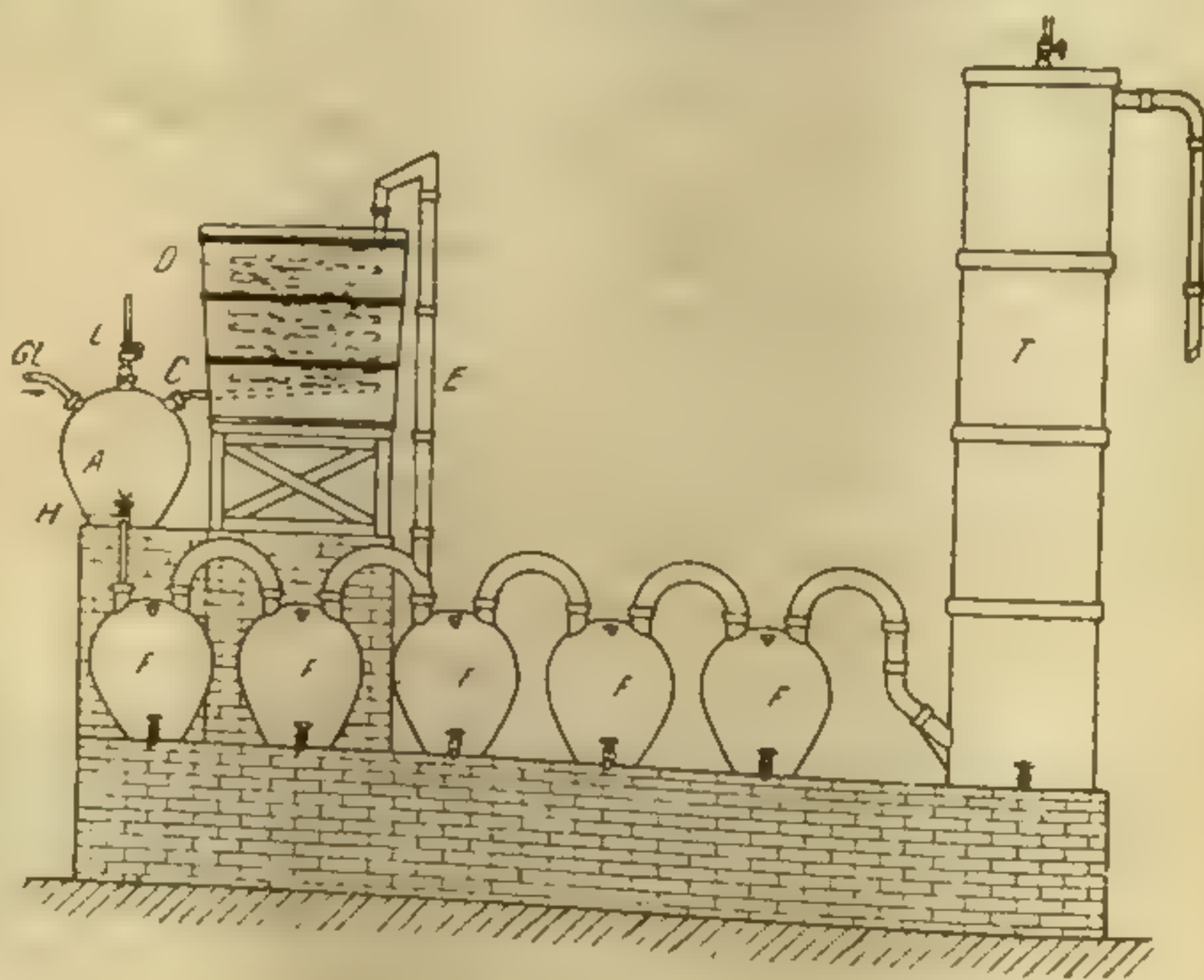


Фиг. 168.

- 1) способ завода Грисхейм (Griesheim);
- 2) " Гутмана (Guttmann).
- 3) " Юбеля (Uebel),
- 4) " Скоклунд (Skoglund);
- 5) " Валентинера (Valentiner).

Способ завода Грисхейм. В способе завода Грисхейм разложение селитры производят в чугунных цилиндрических, горизон-

тально поставленных ретортах А (фиг. 168). Загрузку селитры производят через люк, (В) находящийся в основании цилиндра А. В крышке люка имеется отверстие для впуска в цилиндр серной кислоты. Выпуск бисульфата производится через канал D, закрываемый пробкой F, в вагонетку G. С левой стороны под цилиндром А имеется топка, справа — канал для отвода продуктов горения в боров.



Фиг. 169.

После загрузки цилиндра А селитрой и серной кислотой реторту подогревают. Образовавшаяся азотная кислота в виде паров по трубке C поступает в аппарат для конденсации (фиг. 169). В первую очередь пары поступают в баллон А, откуда по трубе С — в холодильник D, помещенный в чан с постоянно циркулирующей водой, затем по трубе E в ряд баллонов F. Из последнего баллона F пары поступают в гончарную башню T, насаженную кирпичным боем, горизонтально расположенными дырчатыми плитками или лучше всего

шарами, сделанными из кислотоупорной глины (фиг. 170). Насадку в башне *T* слабо орошают водой для полного поглощения окислов азота. Крепкая азотная кислота, полученная в холодильнике *D*, по той же газопроводной трубке *C* поступает самотеком в баллон *A*,



Фиг. 170.

откуда через кран *H* может быть спущена в первый баллон *F*. Баллоны сделаны из кислотоупорной глины (фиг. 171) и имеют сверху два отверстия для ввода и вывода газов, а снизу снабжены краном для выпуска образовавшейся азотной кислоты.

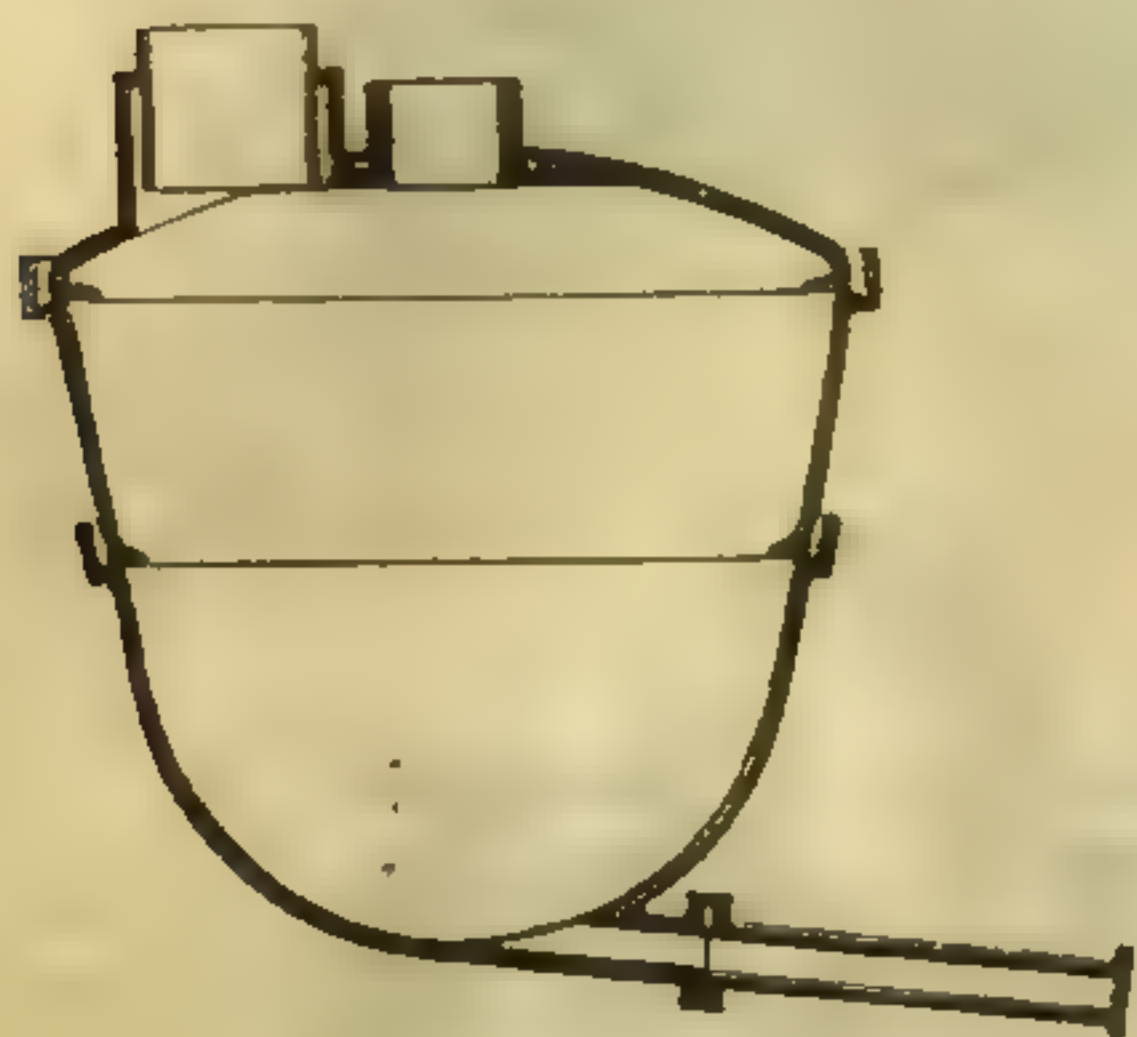


Фиг. 171.

По окончании процесса разложения селитры оставшийся в цилиндре *A* (фиг. 168) бисульфат в жидком виде выпускают в вагонетку, где он затвердевает и извлекается. Освобожденный цилиндр *A* снова загружают селитрой и серной кислотой для повторения того же процесса. В цилиндр одновременно загружают около 400 кг селитры и 150 кг серной кислоты, содержащей 95% H_2SO_4 . Операция разложения длится около 16—18 часов. В баллонах и холодильнике получается азотная кислота различной крепости: в холодильнике и в баллонах, расположенных ближе к реакционному цилиндру *A*, образуется наиболее крепкая кислота (около $48^\circ \text{Bé} = 94\% \text{HNO}_3$), в башне *T* — наиболее слабая (около $25\text{—}30^\circ \text{Bé}$, что соответствует $32\text{—}42\% \text{HNO}_3$). Азотная кислота, полученная в начале и в конце процесса, наиболее сильно загрязнена примесями. Вначале получается наиболее крепкая азотная кислота, загрязненная хлором и хлорсодержащими,

летучими соединениями. Хлор образуется от взаимодействия азотной кислоты с HCl , который получается из находящейся в селитре поваренной соли (NaCl). Затем отгоняется главная масса чистой и крепкой азотной кислоты с небольшой примесью окислов азота. В конце процесса отгоняется азотная кислота, содержащая серную кислоту и низшие окислы азота, сообщающие ей желтый цвет. С целью окисления этих окислов азота, во время процесса в баллон *A* (фиг. 169) по трубке *L* вдувают воздух.

При разложении селитры не купоросным маслом, а более слабой серной кислотой, напр. Gloverной (60°Bé , что соответствует 78% H_2SO_4), азотная кислота естественно получается более слабой (около 40°Bé).



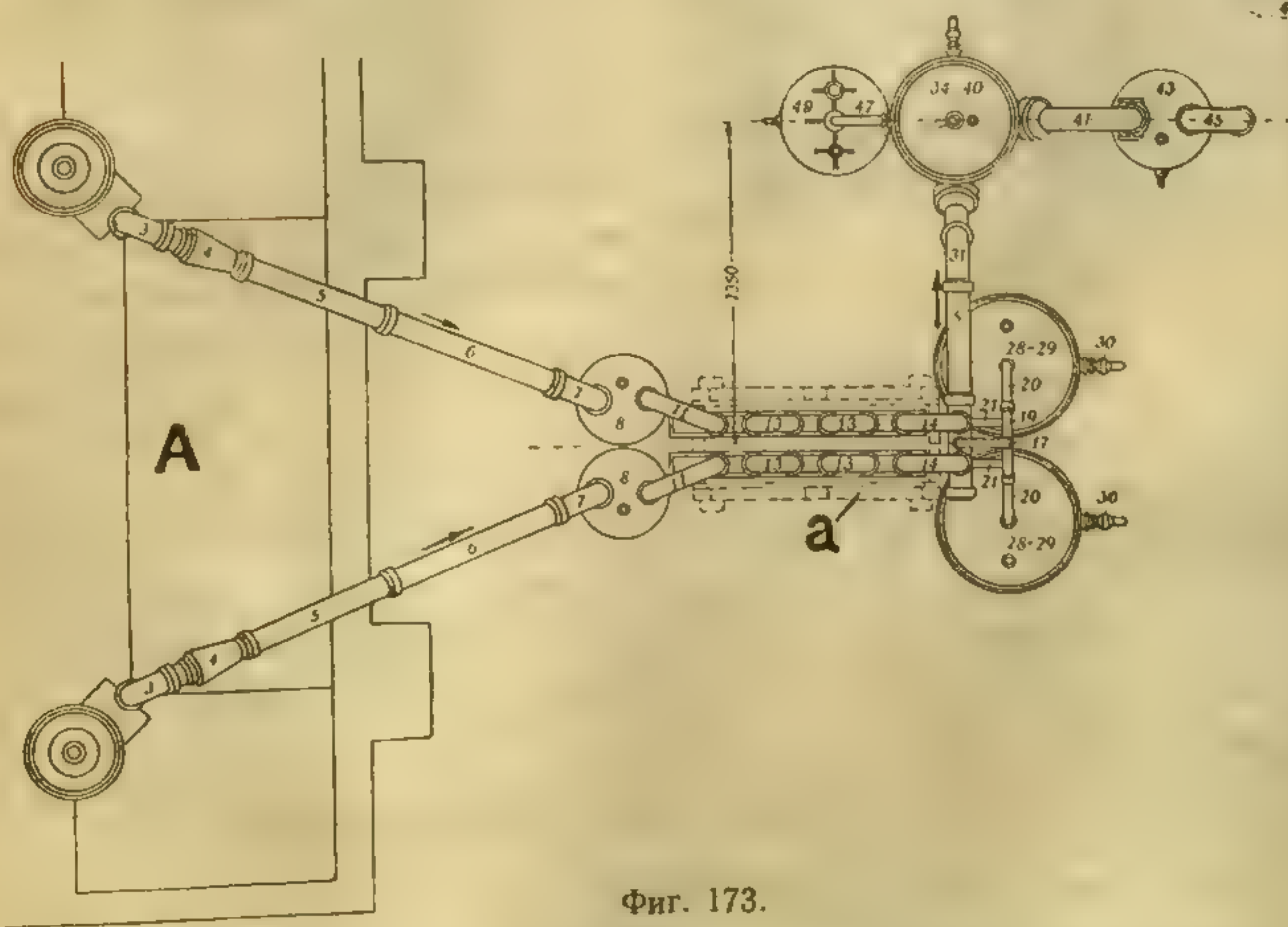
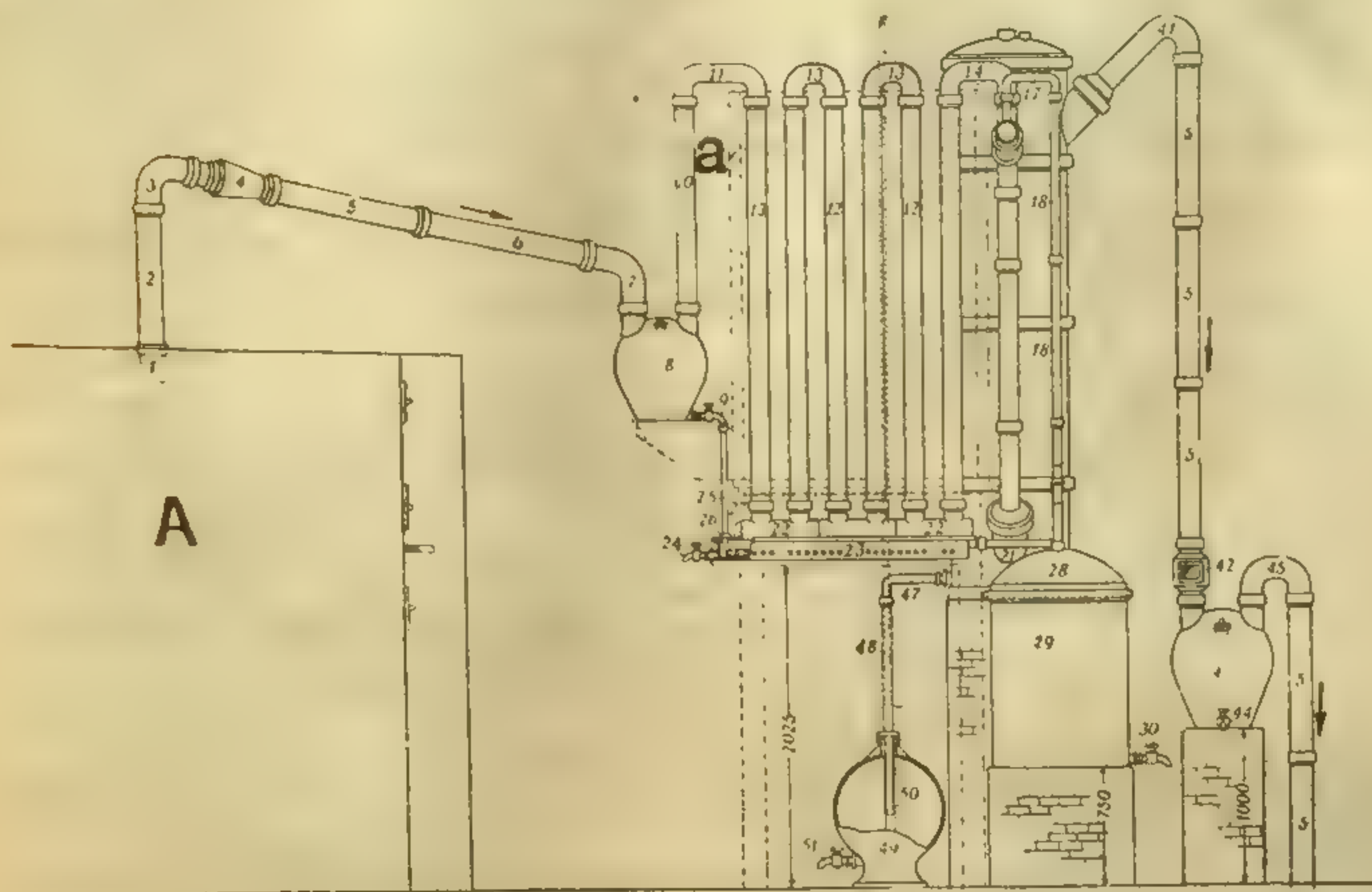
Фиг. 172.

Способ Гутмана. В способе Гутмана разложение селитры серной кислотой производят в чугунной реторте (фиг. 172), состоящей из трех частей. В такой реторте за одну операцию можно разложить около 600—700 кг селитры в течение 12 часов.

Установка по Гутману для двух реторт изображена на фиг. 173. Чугунные реторты вделаны в печь *A*. Пары азотной кислоты по трубам 3, 4, 5, 6 и 7 поступают в баллон (8-8), откуда по трубе (10-11) направляются в ряд вертикальных труб (12-12), снизу соединенных трубой (22), с перегородками внутри ее. Благодаря этим перегородкам пары азотной кислоты последовательно проходят все трубы (12-12), откуда по трубе (5-31-21) поступают в башню (34-40), заполненную горизонтально расположенными плитами с мелкими отверстиями или же шарами. Плиты башни орошаются водой. Отработанные газы по трубе (41-5) поступают в баллон (43), предварительно пройдя фонарь (42) с окошком, которое служит для наблюдения за цветом выходящих из башни газов. Из баллона (43) отработанные газы по трубе (45-5-46) поступают в боров дымовой трубы.

Система труб (12-12) помещена в деревянный ящик *a*, в котором циркулирует вода, энергично охлаждая трубы (12-12). Благодаря такому охлаждению, пары азотной кислоты в трубах (12-12) быстро сгущаются, и образующаяся кислота стекает в наклонную трубу (23), где переливается из одного отделения трубы в соседнее и наконец попадает в баллон (28-29). В эту же трубу (23) по трубке (25) стекает азотная кислота, полученная в баллоне (8). Выделяющиеся из азотной кислоты в баллоне (28-29) окислы азота по трубе (17-18-19-20-21) отводятся в трубу (14) для поглощения их водою в башне (34-40).

Процесс разложения селитры ведут при относительно высокой температуре. При этом образуется много азотноватого ангидрида, ко-

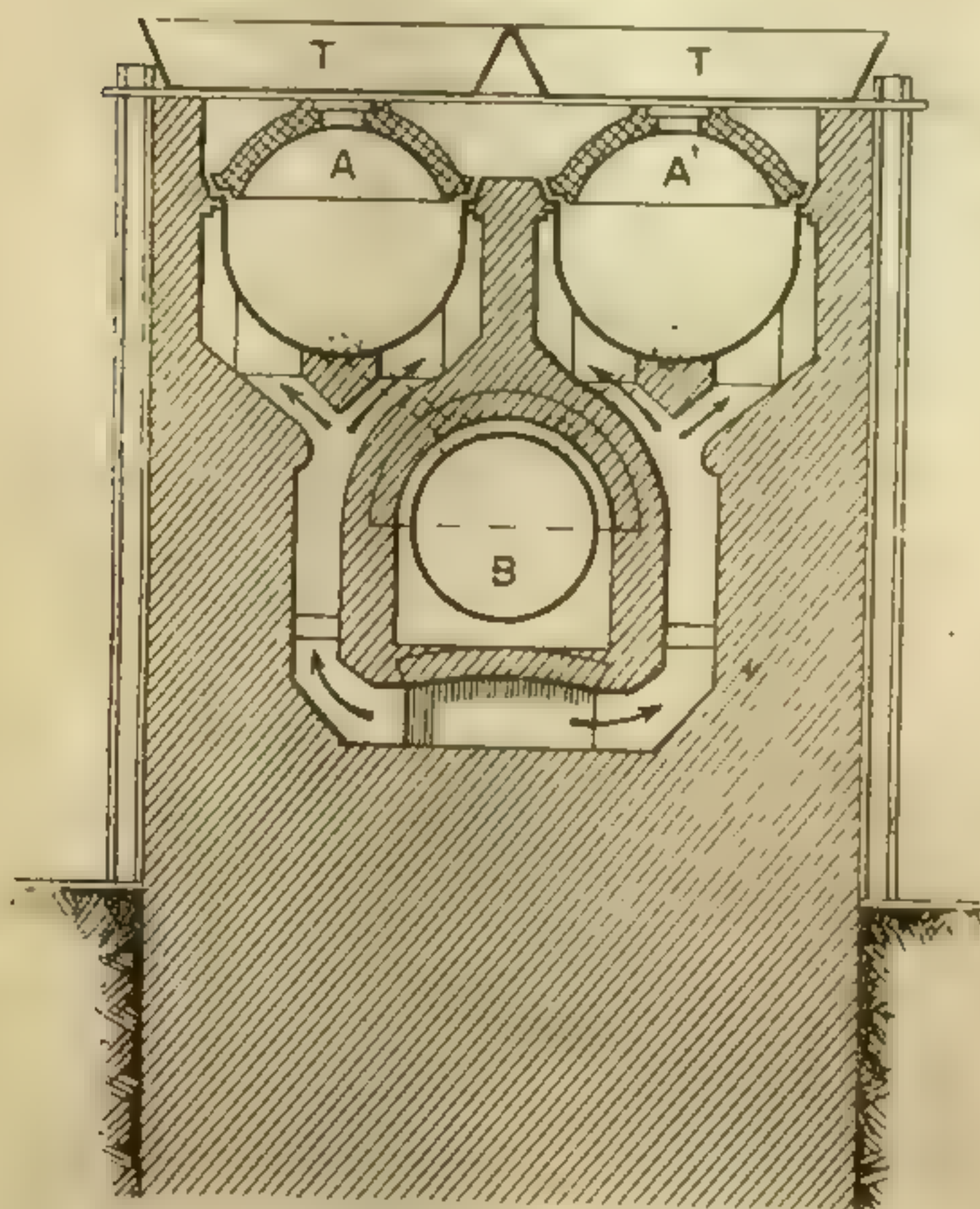


Фиг. 173.

торый в присутствии паров воды и горячего воздуха переводят в азотную кислоту. С этой целью в печь вделаны трубы, через которые проходит воздух, подогреваемый теплотою печных газов. Воздух вду-

вается в систему посредством парового инжектора, пар которого смешивается вместе с подогретым воздухом. Воздух подогревается до 80—85°.

Благодаря высокой температуре, при которой производят процесс разложения селитры, находящиеся в незначительном количестве в парах азотной кислоты азотноватый ангидрид (NO_2), а также и хлор не конденсируются в трубах, а поступают в башню (34-40), в которой кислота содержит указанные примеси.



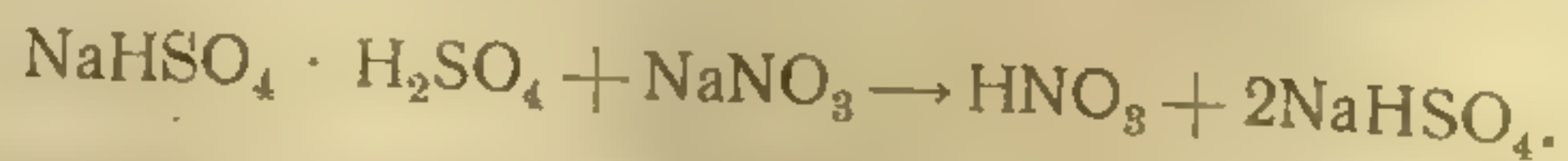
Фиг. 174.

Азотная кислота, полученная в баллоне (28-29), содержит около 96—98% HNO_3 и всего лишь около 1% NO_2 . В башне получается кислота в 30° Вё (42% HNO_3) в количестве 5% всей выработки системы. Из башни (34-40) кислота стекает в баллон (49) по трубам (47-48). Для опорожнения баллона от кислоты служит кран (51).

Описанный аппарат, так же, как и аппарат Грисхейма, периодического действия.

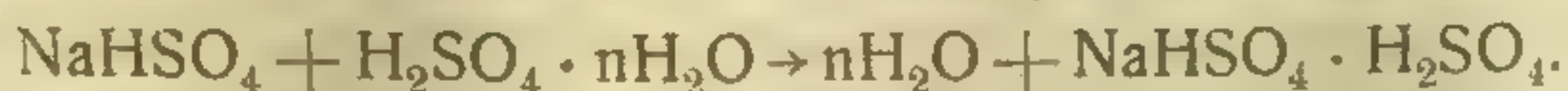
Способ Юбеля. Способ Юбеля отличается от вышеописанных способов возможностью получения крепкой азотной кислоты без применения крепкой

серной. Печь для разложения селитры состоит из трех горизонтально расположенных цилиндрических реторт A, A' и B (фиг. 174 и 175). Первая стадия процесса происходит в одной из двух верхних реторт A и A', куда загружается селитра и полисульфат натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Селитра поступает после предварительного подсушивания в сковородах T T', полисульфат — из котла K. В верхней реторте (напр. A) при температуре около 170—200° образуются пары азотной кислоты и бисульфат (NaHSO_4):



Пары азотной кислоты поступают в конденсационную систему для получения азотной кислоты, а бисульфат спускается в ниже лежащую реторту B, в которой при t° около 300° удаляется остаток HNO_3 . После этого часть бисульфата выпускается в сквороду C, где он обрабатывается серной кислотой в 60° Вё при температуре около

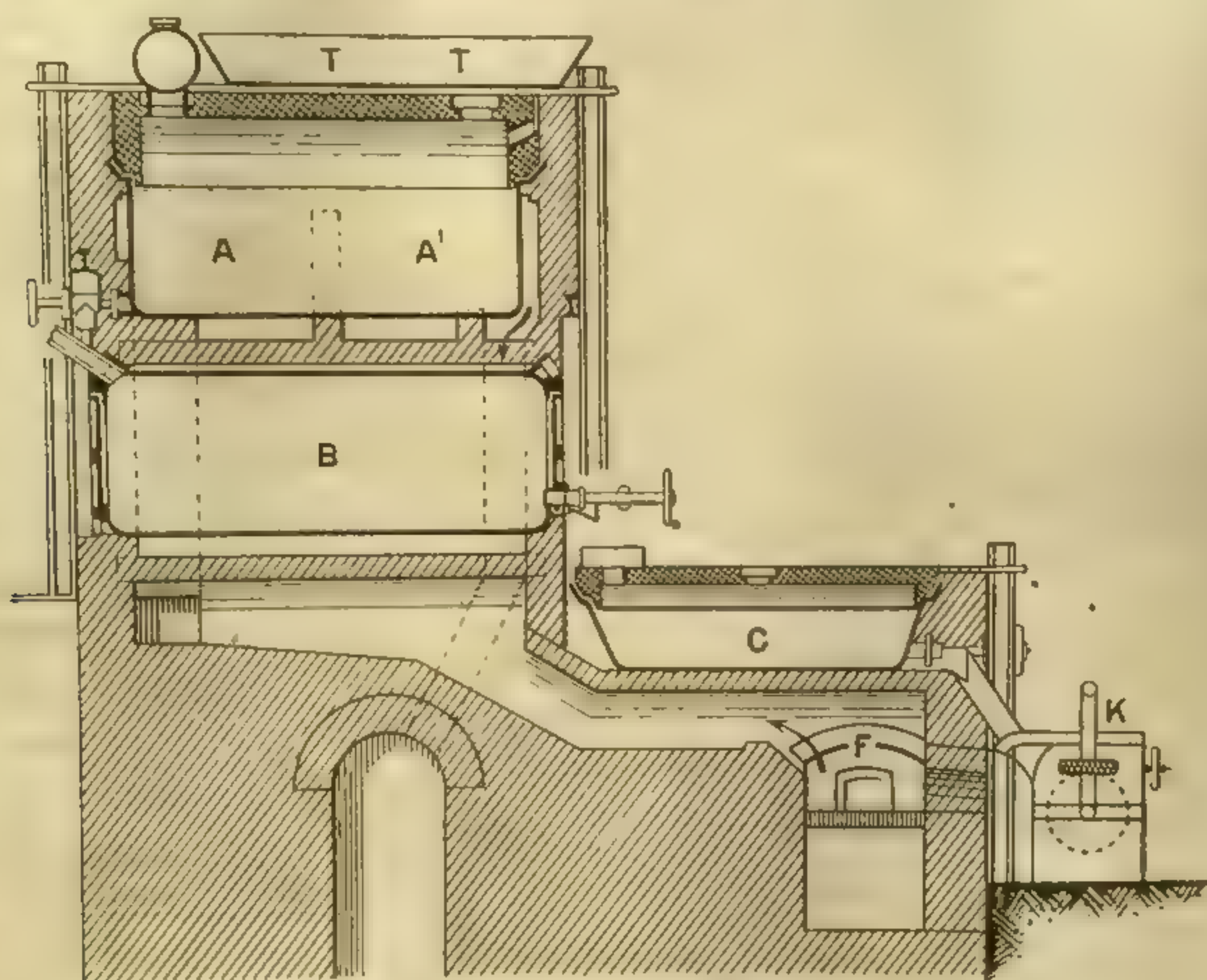
300°; при этом вода, находящаяся в серной кислоте, улетучивается¹, а бисульфат с серной кислотой дает полисульфат натрия:



Полисульфат спускается в котел *K*, откуда подается в одну из верхних реторт *A* или *A'*, где совершается реакция:



Когда масса выпущена из одной реторты (напр. *A*), в работе находится другая (*A'*), в то время как реторта *A* загружается се-



Фиг. 175.

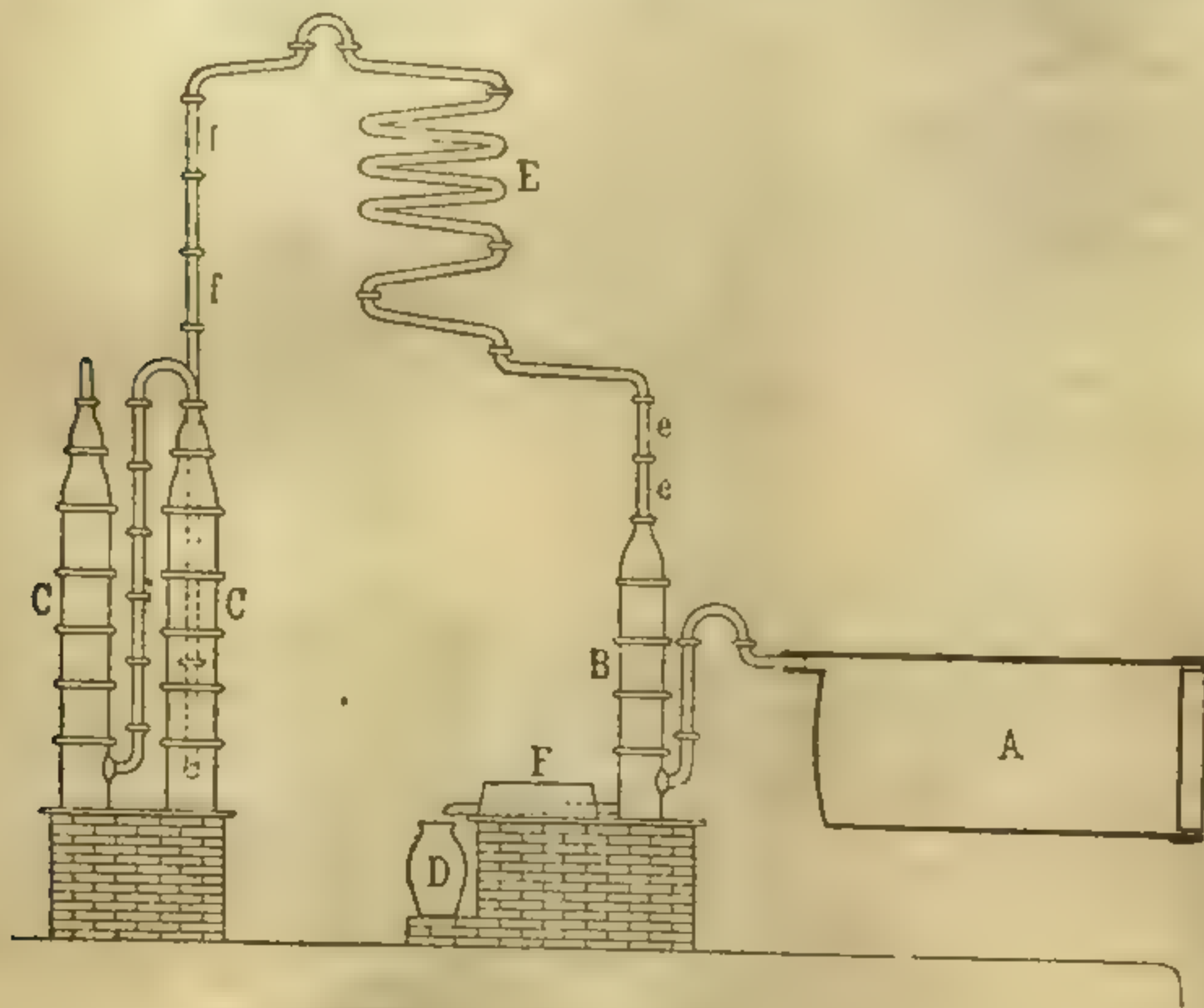
литрой и полисульфатом. Горячие газы из топки прежде всего подогревают сковороду *C*, где происходит образование полисульфата, затем омывают реторту *B*, после чего идут для нагрева одной из верхних, находящейся в работе, реторт *A* или *A'*.

Описанный способ дает возможность вести процесс непрерывно, работать на серной кислоте в 60° Вё и получать крепкую азотную кислоту (95%, HNO_3). Кроме того реторты вследствие работы их при почти постоянной температуре (от 220 до 260°) служат относительно долго. В способе Юбеля значительно сокращается расход топлива и кроме того не теряется время на загрузку и охлаждение, благодаря чему производительность реторты по сравнению с вышеописанными увеличивается почти вдвое.

¹ Серная кислота в 60° Вё содержит около 22% воды.

В одну из верхних реторт *A* или *A'* каждые четыре часа загружается около 400 кг селитры.

Способ Скоклунд. Разложение селитры серной кислотой производят в чугунных ретортах *A* (фиг. 176) купоросным маслом и нитрозой, полученной во время процесса получения HNO_3 . Окислы азота из реторты *A* поступают по гончарным трубам в керамиковую башню *B*, где и получается наиболее крепкая азотная кислота (48°Bé , т. е. содержащая 94% H_2SO_4), которая стекает в баллон *D*, пройдя холодильник *F*. Из башни *B* оставшиеся окислы азота по трубе *e-e* направляются в свинцовый или лучше в алюминиевый холодильник *E*, откуда сконденсировавшаяся азотная кислота стекает в башню *B*. Из холодильника *E* окислы азота идут в две или в три последовательно соединенных башни *C*. Последняя башня орошается крепкой серной кислотой (купоросным маслом с 94—95% HNO_3 , и полученная нитроза



Фиг. 176.

подается на первую (по ходу газа) башню. Вытекающая из первой башни крепкая нитроза применяется для разложения селитры в реторте *A*, куда добавляют недостающее количество купоросного масла. При применении трех башен *C* последнюю башню орошают водой, получая азотную кислоту в 20°Bé (26% HNO_3). Орошение башен *C* только купоросным маслом выгоднее, так как в этом случае получается исключительно крепкая азотная кислота. В реторте *A* в течение суток можно разложить около 1,5—2 т селитры.

Способ Валентинера. В способе Валентинера разложение селитры серной кислотой производят в разреженном пространстве, благодаря чему разложение происходит при $120\text{—}130^\circ$, т. е. при температуре более низкой, чем в вышеописанных способах. Указанная температура реакции дает возможность получить азотную кислоту, свободную от низших окислов азота, т. е. диссоциация азотной кислоты, $2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$, наблюдаемая при разложении селитры при обыкновенном атмосферном давлении, в способе Валентинера не

влияются в свинцовый или лучше в алюминиевый холодильник *E*, откуда сконденсировавшаяся азотная кислота стекает в башню *B*. Из холодильника *E* окислы азота идут в две или в три последовательно соединенных башни *C*. Последняя башня орошается крепкой серной кислотой (купоросным маслом с 94—95% HNO_3 , и полученная нитроза

затем по поступающ помещени дильники

Из х вавшаяся в *L*), откуда последне последов пают в в ние (до 6

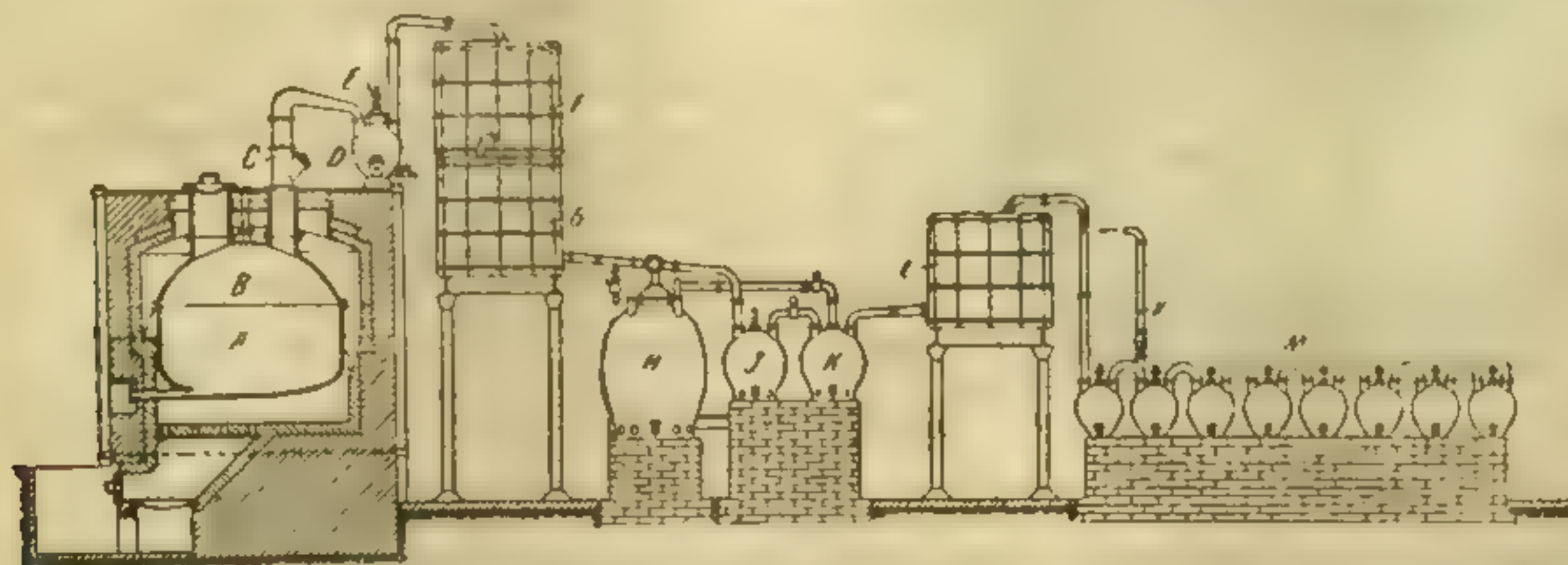
Посл стым, пре поглоти куум-насс вертый з няются.

Наи цесса, в в незнач ления эт

имеет места. Кроме того при эксплуатации способа Валентинера повышается скорость реакции (скорость разложения селитры), и выхода азотной кислоты близки к теории.

Схема установки по Валентинеру изображена на фиг. 177 (разрез реторты и вид установки сбоку). Селитра и серная кислота загружаются в чугунную реторту, состоящую из двух частей: нижней *A* и шлема *B*. Для загрузки служит труба с люком, изображенная слева. В нижней части реторты имеется патрубок для выпуска бисульфата. Реторта вделана в печь, в нижней части которой находится топка.

Пары азотной кислоты по трубе *C* проходят через стеклянную короткую трубу, которая служит для наблюдения за цветом газов, и



Фиг. 177.

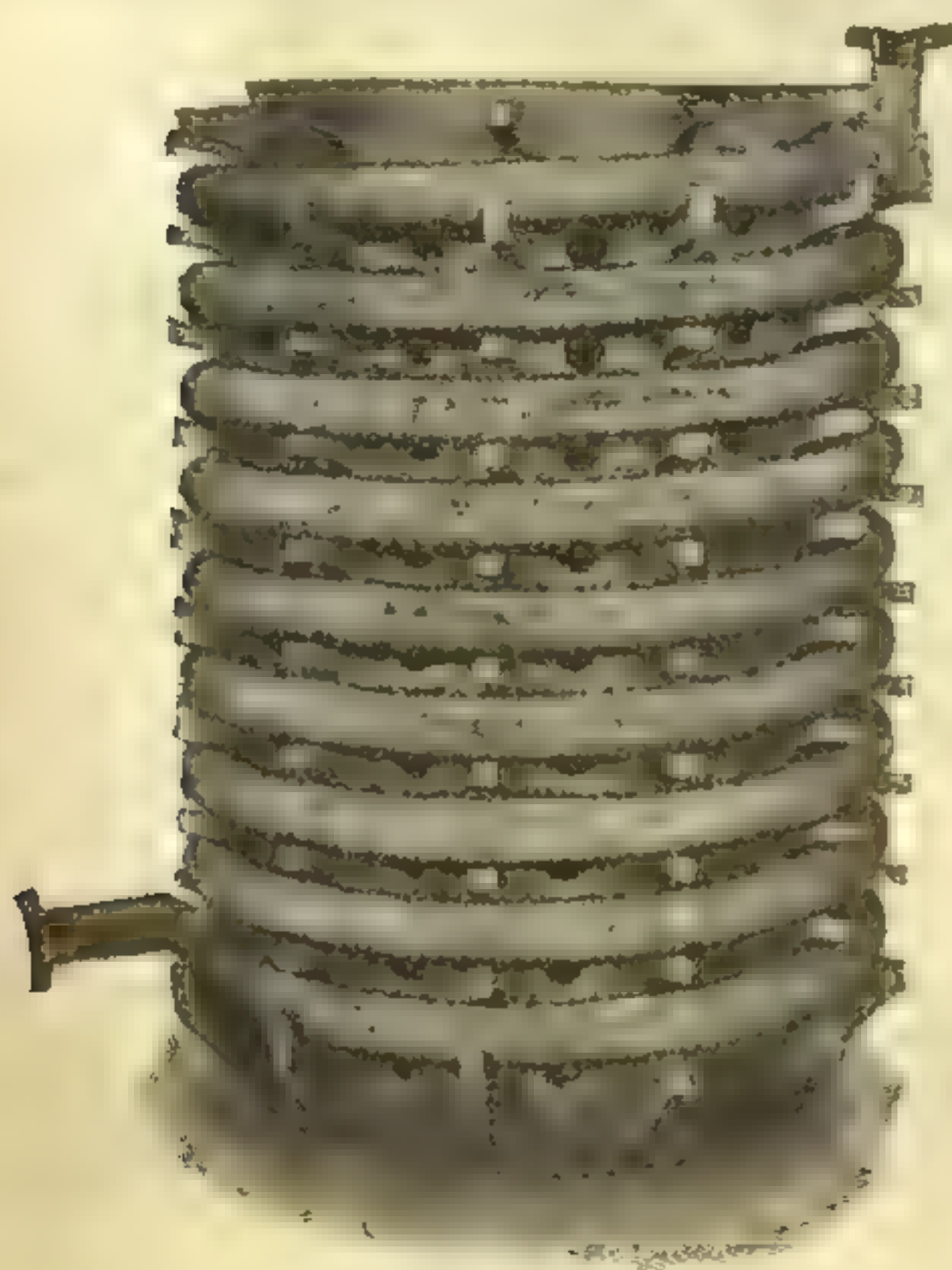
затем по конической трубе направляются в баллон *D*, из которого поступают последовательно в два гончарных холодильника *F* и *G*, помещенные в деревянные чаны с циркулирующей в них водой. Холодильники гончарные; отдельно холодильник изображен на фиг. 178.

Из холодильника *G* пары азотной кислоты, а также сконденсировавшаяся азотная кислота поступают в баллон *H* (или непосредственно в *J*), откуда направляются в баллон *K*, затем в холодильник *L*. Из этого последнего в системе холодильника пары азотной кислоты проходят последовательно ряд баллонов *M*, откуда отработанные газы поступают в вакуум-насос, создающий необходимое для процесса разряжение (до 650—670 мм водяного столба).

Последний баллон (или первый от вакуум-насоса) остается пустым, предпоследний наполняется известковым молоком с целью вполне поглотить оставшиеся в газах окислы азота и не допустить их в вакуум-насос. Третий баллон (с конца) также ничем не заполняется, четвертый заполняется водой. Все остальные баллоны ничем не заполняются.

Наиболее чистая азотная кислота получается в середине процесса, в то время как в начале и в конце азотная кислота содержит в незначительных количествах некоторые примеси. С целью разделения этих погон в начале и в конце процесса с помощью трех-

ходового крана, находящегося на баллоне *H*, последний выключают, вследствие чего кислота из холодильников *F* и *G* и пары азотной



Фиг. 178.

кислоты непосредственно поступают в баллон *J*, минуя баллон *H*. В середине процесса трёхходовым краном включают баллон *H*, в который стекает чистая азотная кислота из холодильников *F* и *G*, и пары азотной кислоты поступают в баллон *K*, минуя баллон *J*.

Температура в реторте для разложения селитры в начале процесса, а также в течение всего главного периода работы поддерживается в пределах 80—90°. В конце процесса температуру доводят до 120—130°. Как только выделение паров азотной кислоты прекратится, вакуум-насос останавливают и температуру в реторте доводят до 170—180° с целью расплавления бисульфата.



Фиг. 179.

Разложение 1000 кг 96%-ной селитры происходит в течение 6—8 часов, в то время как в ретортах без применения разрежения то же самое количество селитры может быть разложено лишь в течение 40 часов.

Выход достигает 98—99% от теоретического.

При разложении предварительно высушенной селитры крепкой серной кислотой ($66^\circ \text{Вé} = 95\text{—}97\% \text{H}_2\text{SO}_4$) получается почти 100%-ная азотная кислота, содержащая незначительный процент N_2O_3 (в среднем не более 0,1%). По сравнению с обыкновенным способом изготовления азотной кислоты расход топлива в способе Валентинера меньше на 30—35%. На фиг. 179 показан внешний вид конденсационной системы установки по Валентинеру.

Концентрирование и очистка азотной кислоты.

В большинстве случаев из селитры непосредственно получают азотную кислоту необходимой крепости. При получении азотной кислоты дуговым методом большинство эксплуатируемых на практике способов дает неконцентрированную азотную кислоту, которая применяется для непосредственного получения азотнокислых минеральных солей [напр. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 и др.], или же слабая азотная кислота концентрируется до крепкой азотной кислоты.

Азотную кислоту концентрируют нагреванием ее в присутствии серной кислоты и последующей конденсацией полученных окислов азота.

При этом серная кислота является водоотнимающим средством.

Существует несколько способов концентрирования азотной кислоты. В способе Паулинга концентрирование азотной кислоты осуществляют в каменных башнях, в которых имеются поперечные перегородки (полки). Сверху поступает крепкая серная кислота (содержащая 95—97% H_2SO_4), несколько ниже — концентрируемая азотная кислота (40—50% HNO_3).

В нижнюю часть башни вводится острый пар (или горячий воздух). Из башни (из верхней части ее) выходят пары азотной кислоты, которые конденсируются в специальном холодильнике, сделанном из кислотоупорного металла, образуя крепкую азотную кислоту, содержащую 96—98% HNO_3 . Из нижней части башни вытекает серная кислота. Крепость ее вследствие отнятия воды от азотной кислоты понижается до 60°Вé . Эта кислота не содержит нитрозы и поступает на концентрирование в аппараты Кесслера или Гайяра.

Схема установки по Паулингу изображена на фиг. 180. В колонну *A* поступает подогретая серная кислота (92—94% H_2SO_4) и слабая, подлежащая концентрированию, азотная кислота. Первая поступает по трубе *a*, вторая — по трубе *b*. Для их подогрева в соответствующие баки *d* и *e* по трубе *c* поступает пар. В нижнюю часть колонны по трубе *f* вводится горячий воздух (или острый пар). Отработанная серная кислота выходит через трубу *m*.

Несконденсировавшаяся в дефлегматоре азотная кислота поступает в холодильник *C*, затем в баллон *M*, а затем пары азотной кислоты для дальнейшей конденсации поступают в баллон *N* и в ряд горизонтальных поглотительных сосудов *P*. Из сосудов *P* газы идут в баллоны *T*, затем в три последовательно соединенных баллона *V*, наполненных серной кислотой (для осушки газа). Последние два баллона соединены с вакуум-насосом. Баллоны *P* питаются водой из баллона *T*. В этих баллонах получается слабая азотная кислота (52—55% HNO_3), которая собирается в баллонах *W* и из них идет снова на концентрирование.

Серная кислота, отняв от концентрируемой азотной кислоты воду, вытекает из низа башни *A* в денитратор *F*, куда вводится острый пар. Затем горячая серная кислота (70% H_2SO_4), совершенно освобожденная от окислов азота, поступает в свинцовый холодильник *J*, затем в сборник *m*, откуда идет на концентрацию в аппараты Кесслера и др.

Отработанная серная кислота, вытекая из башни *A*, имеет температуру около 150—160°. При введении пара в денитратор *F* выделяются окислы азота, которые охлаждаются в холодильнике *E*, затем поступают в баллоны *W*, *W*, а затем в горизонтальные сосуды *P*. На 1 т 100%-ого HNO_3 расходуется 2,4 т 100%-ной серной кислоты.

Очищение азотной кислоты, загрязненной низшими окислами азота, сообщающими ей желтый, а иногда и красноватый цвет, производится продуванием через очищенную, предварительно нагретую до 50—60° азотную кислоту воздуха.

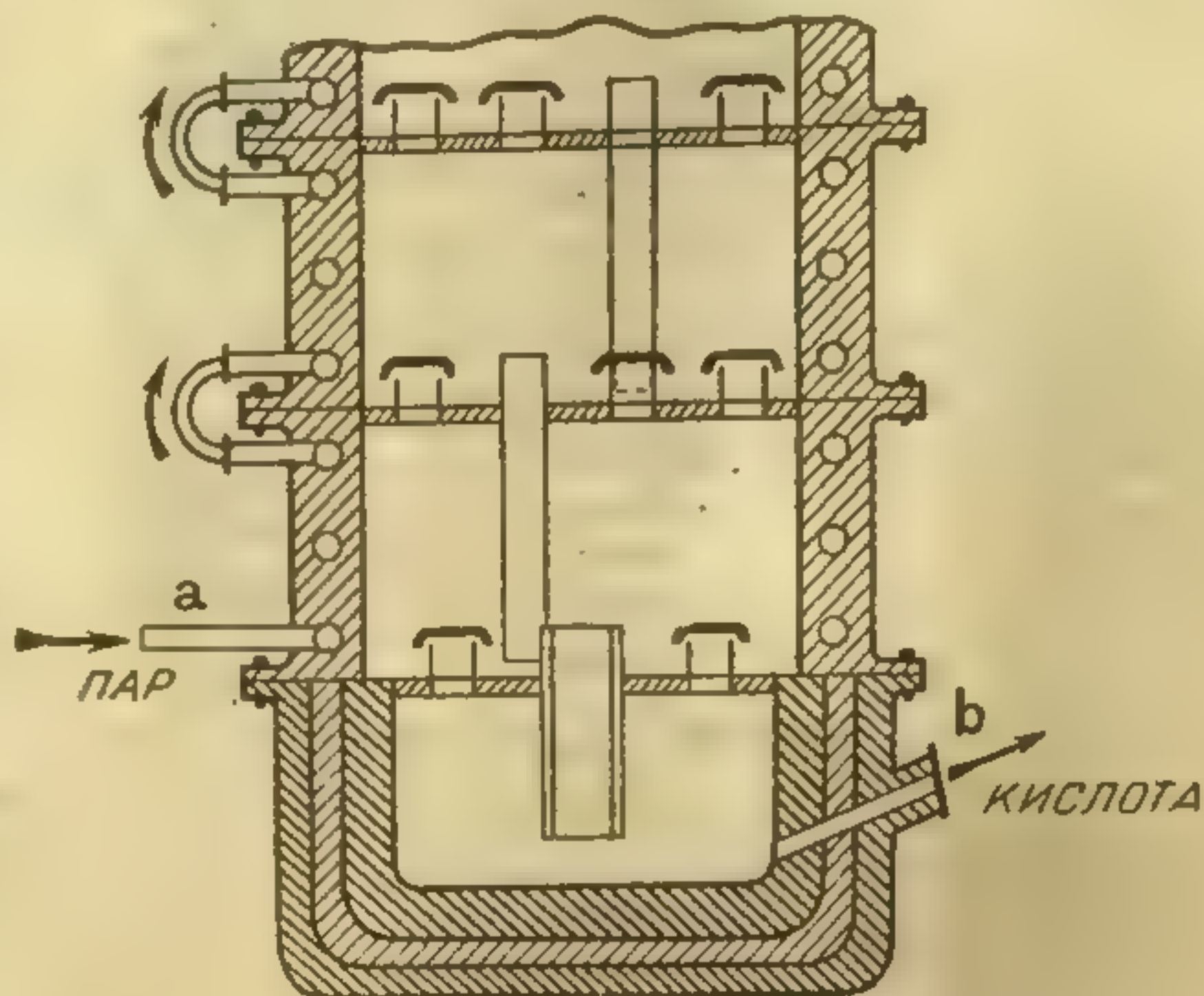
Фабрикация азотной кислоты из отработанных кислот. При нитровании бензола, глицерина, целлюлозы и пр. с целью получения нитробензола, нитроглицерина, нитроцеллюлозы и др. получают так называемую отработанную кислоту, представляющую собою смесь серной и азотной кислот. В зависимости от подвергаемого нитрованию органического вещества получают смеси различного состава. Например при нитровании глицерина получают смесь, содержащую 8—10% HNO_3 , около 70% H_2SO_4 и около 20% H_2O .

Такую смесь подвергают денитрированию, разделяя азотную и серную кислоты и получая их более или менее в чистом виде. Денитрацию осуществляют в башнях, наполненных керамиковой насадкой (например цилиндриками) или камнями. Кислота поступает на насадку башни сверху; снизу впускают пар и воздух.

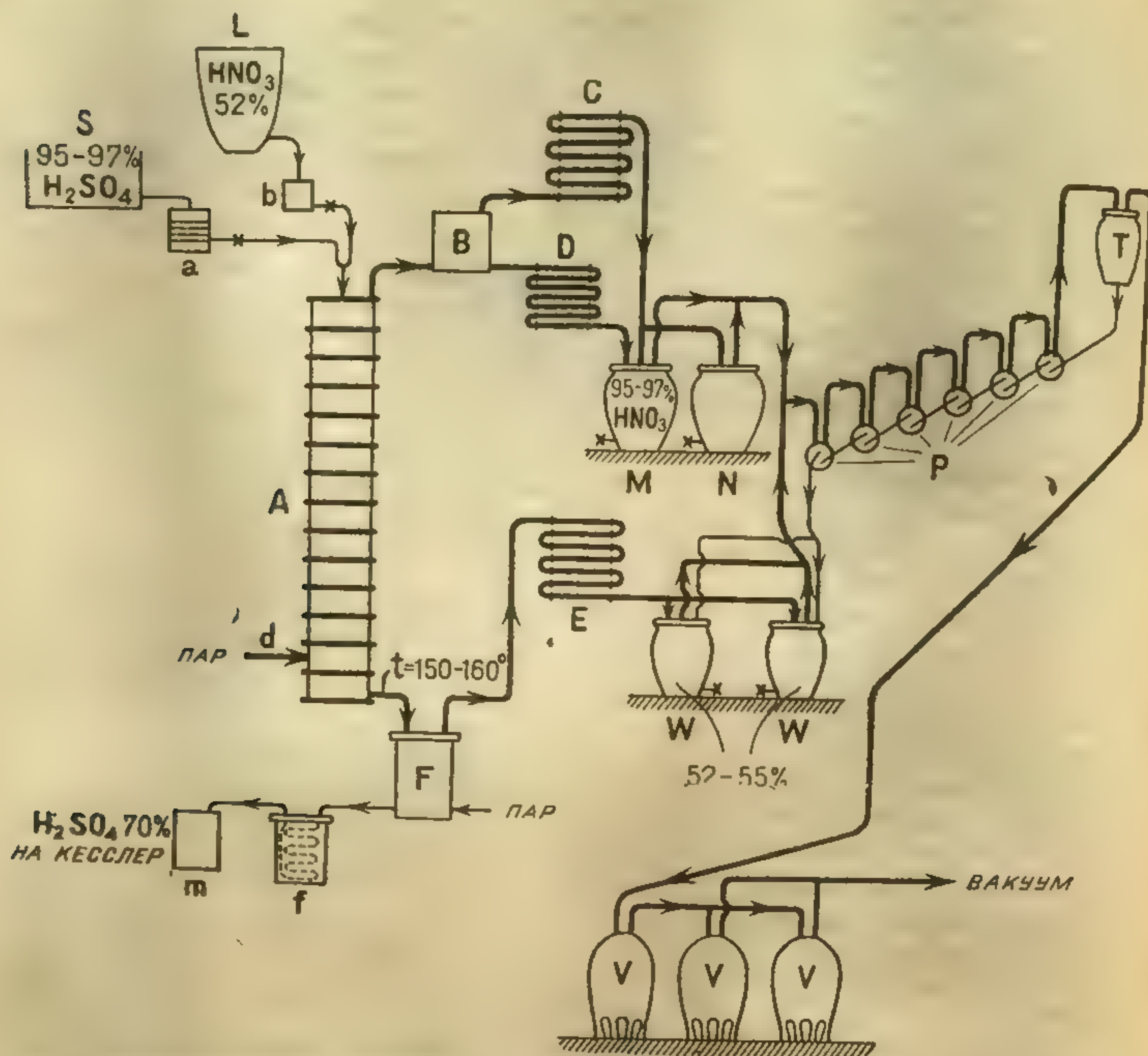
Пары азотной кислоты конденсируют в керамиковых трубах (система Гутмана) или башнях, баллонах и пр.

Из денитрационной башни постоянно вытекает серная кислота (60° Bé), не содержащая окислов азота.

Для конденсации паров азотной кислоты в последнее время применяют кварцевые трубы и специальной формы кварцевые сосуды, которые, обладая высокой кислотоупорностью, могут работать годы.



Фиг. 181.



Фиг. 182.

Анализ азотной кислоты и бисульфата.

При анализе азотной кислоты обычно определяют крепость кислоты (общую кислотность), низшие окислы азота, серную кислоту, хлор и твердый остаток. Лишь в исключительных случаях определяют железо и иод.

В СССР утвержден следующий стандарт на азотную кислоту в 40° Bé:

Удельный вес	1,38—1,386	(40° Bé ± 0,2° Bé)
Содержание HNO_3	61,2% ± 0,6%	
H_2SO_4 не более	0,5%	
Хлора (Cl) "	0,8%	
Железа (Fe) "	0,01%	
Твердого остатка не более	0,9%	

Азотная кислота не должна содержать осадка и может иметь желтый цвет.

В СССР утверждены следующие стандартизованные методы анализа:

Удельный вес кислоты определяют рациональным ареометром Боме при 15° и вычисляют по формуле: $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$, где d — удельный вес, n — число градусов Боме, показанных ареометром.

Поправки на температуру вносят по нижеследующей таблице:

Удельный вес		Изменение для $\pm 1^\circ \text{C}$	Удельный вес		Изменение для $\pm 1^\circ \text{C}$	Удельный вес		Изменение для $\pm 1^\circ \text{C}$
От	До		От	До		От	До	
1,000	1,020	1,0001	1,162	1,200	0,0007	1,366	1,400	0,0013
1,021	1,040	0,0002	1,201	1,245	0,0008	1,401	1,435	0,0014
1,041	1,070	0,0003	1,246	1,280	0,0009	1,436	1,490	0,0015
1,071	1,100	0,0004	1,281	1,310	0,0010	1,491	1,500	0,0016
1,101	1,130	0,0005	1,311	1,350	0,0011	1,501	1,520	0,0017
1,131	1,161	0,0006	1,351	1,365	0,0012	—	—	—

Примечание. Настоящая таблица пригодна для колебаний от 13 до 17°.

Содержание HNO_3 . Навеску азотной кислоты в 4—6 г разбавляют водой в колбе емкостью в 250 куб. см и доводят жидкость до метки.

Отбирают пипеткой 50 куб. см раствора, прибавляют 50 куб. см нормального раствора NaOH и титруют обратно избыток щелочи нормальной кислотой.

Индикатор (метилоранж) добавляют после прибавления NaOH . Из полученной общей кислотности вычитают содержание H_2SO_4 .

Примечание. HNO_3 можно определять также нитрометром Люнге.

Содержание H_2SO_4 определяют в виде BaSO_4 осаждением раствором BaCl_2 . Навеску кислоты в 50—100 г предварительно выпаривают на водяной бане почти досуха.

Содержание хлора. Навеску кислоты в 10 г нейтрализуют содой и титруют децинормальным раствором азотнокислого серебра (AgNO_3). Индикатор — K_2CrO_4 . Раствор серебряной соли приливают до тех пор, пока осадок, даже после взбалтывания, не будет окрашен в ясный, хотя и слабый розовый цвет.

Содержание железа. Навеску кислоты в 50—100 г разбавляют [водой в 4—5 раз и при нагревании осаждают гидраты окисей железа и алюминия аммиаком, избегая его избытка. После получасового стояния осадок собирают на фильтр, промывают горячей водой и растворяют на фильтре слабой (1.5) серной кислотой собирая раствор в колбу емкостью около 300 куб. см.

В этой колбе при слабом нагревании восстанавливают металлическим цинком (от 3 до 5 г), свободным от железа, окись железа и закись.

Когда восстановление окончено (проба роданистым калием) и весь цинк растворился, колбу охлаждают и, разбавив ее содержимое водой, титруют децинормальным раствором KMnO_4 до появления слабозеленого, не исчезающего окрашивания.

При восстановлении, во время нагревания и охлаждения колбу закрывают пробкой с резиновым клапаном Бунзена.

1 куб. см децинормального раствора KMnO_4 соответствует 0,0056 г Fe.

Примечания: 1) При малых количествах железа его можно определять колориметрически по Люнге. 2) В случае сомнения относительно чистоты цинка делается контрольный опыт на содержание железа с таким же количеством цинка, какое берется для восстановления.

Твердый остаток определяют выпариванием навески кислоты в 50 г и прокаливанием остатка до постоянного веса в платиновом или фарфоровом тигле.

Отброс производства — бисульфат, состоящий из смеси средней сернонатриевой соли (Na_2SO_4) с кислой (NaHSO_4), анализируется на содержание в нем как неразложившейся селитры, так и свободной серной кислоты.

Селитра в бисульфате определяется с помощью нитрометра или газволюметра тем же методом, который был описан выше при изложении анализа селитры. Свободная серная кислота определяется титрованием нормальным раствором NaOH в присутствии индикатора — лакмуса или метилоранжа. При большом содержании окисей железа и алюминия титрование ведут без прибавления индикатора до появления первых хлопьев гидрата окиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Железо в бисульфате определяется так же, как и в сульфате. Бисульфат содержит в среднем 40—50% Na_2SO_4 , около 35—45% свободной кислоты (перечисленной на NaHSO_4), около 1—1½% хлористого натрия, от 0,01 до 0,6% неразложившейся селитры, до 0,6% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и до 0,8% нерастворимого в воде остатка.

Сорта и транспорт азотной кислоты.

Азотная кислота поступает в продажу различной крепости, примерно от 36° Bé (52,8% HNO_3) до 48,5° Bé (97,5—97,6% HNO_3). В исключительных случаях готовится кислота крепостью ниже 36° Bé и крепкая кислота, содержащая около 99% HNO_3 . В промышленности наибольшее применение находит крепкая азотная кислота, не содержащая большого количества примесей (максимум 0,4% низших окислов азота и не более 0,1% хлора). Такая кислота идет для целей „нитрования“, а именно для получения нитроглицерина, нитробензола, нитроцеллюлозы и пр., применяется для фабрикации искусственных органических красителей и взрывчатых веществ. Азотная кислота крепостью в 38—46° Bé применяется в металлургии, в цинкографиях, для фабрикации азотнокислых солей и пр. Азотная кислота крепостью в 36° Bé и ниже применяется в качестве катализатора в камерном способе производства серной кислоты, без предварительной очистки. Кислота крепостью ниже 36° Bé, полученная дуговым способом, перерабатывается на минеральные соли, в частности на кальциевую (норвежскую) селитру $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (см. об этом выше).

В промышленности в качестве энергичного окислителя находит применение „красная азотная кислота“, содержащая низшие окислы азота. Такая кислота при большом содержании низших окислов азота дымит из воздуха. Дымящую азотную кислоту готовят разложением селитры небольшим количеством серной кислоты при энергичном нагревании.

Крепкая азотная кислота транспортируется в железных или алю-

миниальных бочках; кислота слабее 45° Вé перевозится в стеклянной или глиняной посуде, поставленной в плетеные из прутьев растений или железные корзины; между внутренней поверхностью корзины и баллоном вокруг последнего помещается слой стружки или соломы. Этот способ перевозки нередко вызывает пожары, в особенности при перевозке крепкой азотной кислоты, которая, будучи энергичным окислителем, действует на древесные стружки и солому, воспламеняя их. С целью ослабить горючесть этих упаковочных материалов их иногда обрабатывают растворами, например растворимого стекла, хлористого кальция и пр.

За границей баллоны помещают в железные или алюминиевые футляры с прокладкой из асбеста, благодаря чему устраняется всякая возможность воспламенения тары. В самое последнее время для транспорта азотной кислоты с успехом применяют алюминиевые цистерны. Подобного рода алюминиевые цистерны для транспорта азотной кислоты применяются и в СССР.

Статистика производства.

До 1917 года в России азотную кислоту изготовляли исключительно из селитры. В настоящее время главное количество азотной кислоты изготовляют из аммиака на 2 заводах в СССР. В 1910 г. азотная кислота вырабатывалась на 33 заводах, в 1917 г. — на 44 заводах, на которых находилось в эксплуатации 298 систем.

Масштаб производства азотной кислоты в дореволюционной России показан в нижеследующей таблице (в тоннах — различных крепостей):

1900 год	2 043
1908 „	3 767
1910 „	8 256
1911 „	8 905
1912 „	10 670 ¹
1916 „	около 80 000

Наибольшее количество азотной кислоты было выработано во время Европейской войны (1914 — 1917 гг.), во время которой военная промышленность требовала колоссальных количеств азотной кислоты для фабрикации взрывчатых веществ.

Ввоз в Россию азотной кислоты составлял в среднем менее 1% отечественной производительности. Масштаб производства азотной кислоты за границей достигает колоссальных цифр. Там азотная кислота на некоторых заводах является промежуточным продуктом, из которого изготовляются минеральные соли, в большинстве случаев для целей удобрения. Вследствие этого такая азотная кислота, не являясь предметом торговли, и не фигурирует в статистике. Для характеристики масштаба производства азотной кислоты за границей мы дадим выработку и тех продуктов, кои из нее изготовляются, хотя и в этом последнем случае картина будет неполной, так как азотная кислота, изготовляемая на заводах взрывчатых веществ, в статистику не вошла.

¹ В таблице за 1900—1912 годы не принята во внимание выработка азотной кислоты на казенных пороховых заводах. Для 1912 г. общий размер производства достигая 19 700 т.

Производство азотной кислоты дуговым способом в Норвегии:

В 1915 году	26 500 т	(в виде NH_4NO_3)
„ 1917 „	63 600 „	(„ „ NH_4NO_3)
„ 1917 „	22 700 „	(„ „ NaNO_3)
„ 1917 „	36 000 „	(„ „ NaNO_2)
„ 1918 „	53 000 „	(„ „ NaNO_2)
„ 1918 „	182 000 „	(„ „ кальциевой селитры)
„ 1925 „	39 000 „	(считая на азот)

В Германии в 1918 году по способу Габера было выработано:

NaNO_3	130 000 т
HNO_3 (100-процентной)	40 000 „
NH_4NO_3	10 000 „
Аммиачной воды	40 000 „
Безводного аммиака	110 000 „ (на заводе в Ленуа)

Во Франции:

В 1918 году	600 000 т HNO_3
„ 1919 „	360 000 „ HNO_3
„ 1926 „	178 000 (известковой селитры)
„ 1927 „	170 000 („ „)
„ 1928 „	176 000 („ „)

В Соединенных Штатах:

В 1918 г.—из селитры	650 000 т	100%-ной HNO_3
„ 1918 „—„ аммиака	225 000 „	„ HNO_3
„ 1914 „—дугов. способом	3 000 „	„ HNO_3

Выработка азот содержащих соединений в Соед. Штатах в последние годы представлена в следующей таблице (в т), считая на чистый азот:

Род производства	1926 г.	1927 г.	1928 г.
Коксовое	140 000	145 000	158 000
Газовое	6 000	6 000	6 200
Азот из воздуха	12 000	17 500	23 000
Итого	158 000	168 500	187 200

Следует заметить, что большое количество аммиака было переведено в азотную кислоту, а последняя— в азотнокислые соли (в 1928 году было выработано около 40.000 т азотной кислоты, считая ее на чистый азот).

Известковой селитры в 1926 году было выработано 200 000 т, в 1927 году — 320 000 т и в 1928 году — 398 000 т.

В Англии в 1917 г. — 150 000 т 25-процентной аммиачной воды (все это количество окислено в азотную кислоту).

Известковой селитры в 1927 году было выработано 125 000 т и в 1928 году — 599 500 т.

В Японии—в 1917 г. — 2 240 т азотной кислоты 100%-ной			
„ Италии—„ 1918 „ — 7 150 „	„	„	„
„ Швеции—„ 1916 „ — 1 910 „	„	„	„
„ „ —„ 1917 „ — 1 380 „	„	„	„

Выработка азотной кислоты в САСШ в 1927 г., в пересчете на 100%-ный продукт, составляла 92 210 т., в 1925 г. — 80 443 т.

Мировая добыча азот содержащих продуктов, выраженная в тоннах связанного азота, дана в следующей таблице:

Г о д ы	Чилийская селитра	Азот топлива	Азот воздуха	Всего азота
1913	445 000	300 000	75 000	800 000
1918	480 000	370 000	455 000	1 305 000
1919	300 000	320 000	225 000	845 000
1925	440 000	348 000	587 000	1 375 000

Производство азот содержащих соединений в главнейших странах в 1913 г. и за последние годы выражается следующими цифрами (в т, считая на чистый азот):

Страны	1913 г.	1927 г.	1928 г.
САСШ и Чили	446 000	598 000	614 000
Германия	121 000	690 000	740 000
Англия	90 000	154 000	160 000
Франция	18 000	76 000	80 000

Производство азот содержащих веществ в настоящее время определяется в 1 750 000 т в год (считая на азот).

ЛИТЕРАТУРА ПО АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ И АЗОТУ.

А. Николаев, „Селитра“, статья в сборнике „Нерудные ископаемые“, том II, стр. 497, 1927 г.

J. Faust, By-Products of the Chilean Nitrate Industry, „Industr. a. Eng. Chemistry“, № 2, февраль, стр. 276, 1927 г.

H. Grossmann, Stickstoffindustrie und Weltwirtschaft, 1926 г.

J. Partington a. L. Parker, The Nitrogen Industry, 1922 г.

А. Сапожников, Азотная кислота и селитра, 1927 г.

Melzer und Rabe, Salpetersäure, статья у Ullmann'a в „Enzyklopädie der technischen Chemie“, том IX, стр. 635, 1921 г.

Neumann, Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige (Muspratt) стр. 889, 1927 г.

Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, том III, стр. 137, 1927 г.

J. Кнох, The fixation of atmospheric Nitrogen, 1921 г.

A. Coffrell, The manufacture of Nitric acid and Nitrates, 1923 г.

В. Маляревский, Исследование процесса контактного окисления аммиака, „Журнал химич. промышленности“, № 1 (7), стр. 41, 1925 г.

Его же, Контактное окисление аммиака, там же, № 3 (9), стр. 240, 1925 г.

П. Лукьянов, Стандарты в основной химической промышленности, 1928 г.

В. Маляревский и В. Папков, Методы интенсификации производства синтетической азотной кислоты.

B. Waeser, Stickstoffindustrie, 1924 г.

C. Müller, Ammoniak, у Ullmann'a в „Enzyklopädie der technischen Chemie“, второе издание, том I, стр. 349, 1928 г.

G. Brion, Luftsalpeter, 1921 г. (второе издание).

L. Hacuspill, L'Azote, 1922 г.

F. Ernst a. M. Scherman, The World's Inorganic Nitrogen Industry, „Industr. a. Eng. Chemistry“, № 2, февраль, стр. 196, 1927 г.

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, том I, 1921 г.

П. Федотьев, Технический анализ, выпуск IV, 1926 г.

ПРОИЗВОДСТВО СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

Из минеральных кислот по масштабу потребления соляной кислоте принадлежит четвертое место.

Соляная кислота получается четырьмя методами:

- 1) действием серной кислоты на поваренную соль;
- 2) синтезом из элементов ($H + Cl \rightarrow HCl$);
- 3) в качестве побочного продукта при хлорировании некоторых органических соединений (например при хлорировании бензола);
- 4) при действии SO_2 (в смеси с воздухом) на брикетированную поваренную соль (способ Гаргривс-Робинсона).

Полученный тем или иным способом газообразный хлористый водород поглощают водой, получая соляную кислоту. При эксплуатации первого способа, который в Европе имеет главнейшее значение, в качестве второго продукта, который в виду его ценности нельзя считать побочным продуктом, получается сульфат натрия (Na_2SO_4), который в больших количествах применяется в стекловарении, для фабрикации сернистого натрия (Na_2S), глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и пр. Около полстолетия тому назад процесс велся исключительно с целью получения сульфата, необходимого для осуществления процесса получения соды по Леблану, в то время как HCl считался побочным продуктом, не утилизировался и выпускался в атмосферу. Пагубное влияние, оказываемое хлористым водородом на людей, растения и животных, побудило английское правительство издать закон, запрещающий выпуск HCl в атмосферу. Этот закон (Alkali act), изданный в 1863 году, не позволял выпускать в атмосферу газы, содержащие большой процент HCl . В 1874 году разрешалось выпускать в атмосферу газы, содержащие не более 0,457 г HCl в 1 куб. м газа. Лишь после этого впервые на английских заводах, а позднее на всех заводах Европы стали поглощать HCl водою, получая соляную кислоту, которую впоследствии стали применять для получения хлора и хлористых солей. В настоящее время в производстве соляной кислоты и сульфата главнейшую ценность представляет соляная кислота, которой из единицы поваренной соли получается на 50% более сульфата, и кроме того соляная кислота расценивается дороже последнего.

В Северо-Америк. Соед. Штатах в последние годы, в связи с развитием электролитического способа получения едкого натра (из NaOH), громадные количества соляной кислоты получают непосредственно из водорода и хлора, которые получают в качестве побочных продуктов при электролизе растворов поваренной соли.

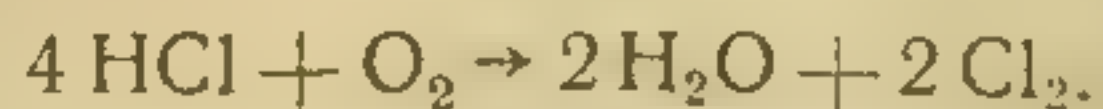
Небольшая часть соляной кислоты получается в качестве побочного продукта при процессах хлорирования органических соединений, в частности при хлорировании бензола, толуола и других органических веществ.

Некоторые, весьма немногие, заводы в Англии и лишь один завод в Германии соляную кислоту и сульфат готовят непосредственно из поваренной соли без помощи H_2SO_4 . В этом способе (см. ниже) применяют лишь газы колчеданных печей, содержащие SO_2 и поваренную соль.

Соляная кислота в водном растворе была известна еще в XV столетии. Г л а у б е р (Glauber) получил ее в 1648 году при приготовлении сульфата действием серной кислоты на поваренную соль. Ему же был известен хлористоводородный газ. Чистый HCl был получен в 1772 году П р и с т л е е м (Pristley), который описал его свойства.

Свойства соляной кислоты. Химически чистая соляная кислота бесцветна. 1 л воды при 15° и атмосферном давлении может поглотить максимум 757 г HCl, образуя соляную кислоту крепостью в 24°Bé (39,11% HCl, что соответствует 469 г HCl в л).

Соляная кислота растворяет большинство металлических окислов и металлы с выделением водорода. При действии некоторых металлических окисей, например перекисей свинца и марганца, происходит выделение хлора. При пропускании газообразного HCl в смеси с воздухом через нагретые пористые тела происходит разложение хлористого водорода:

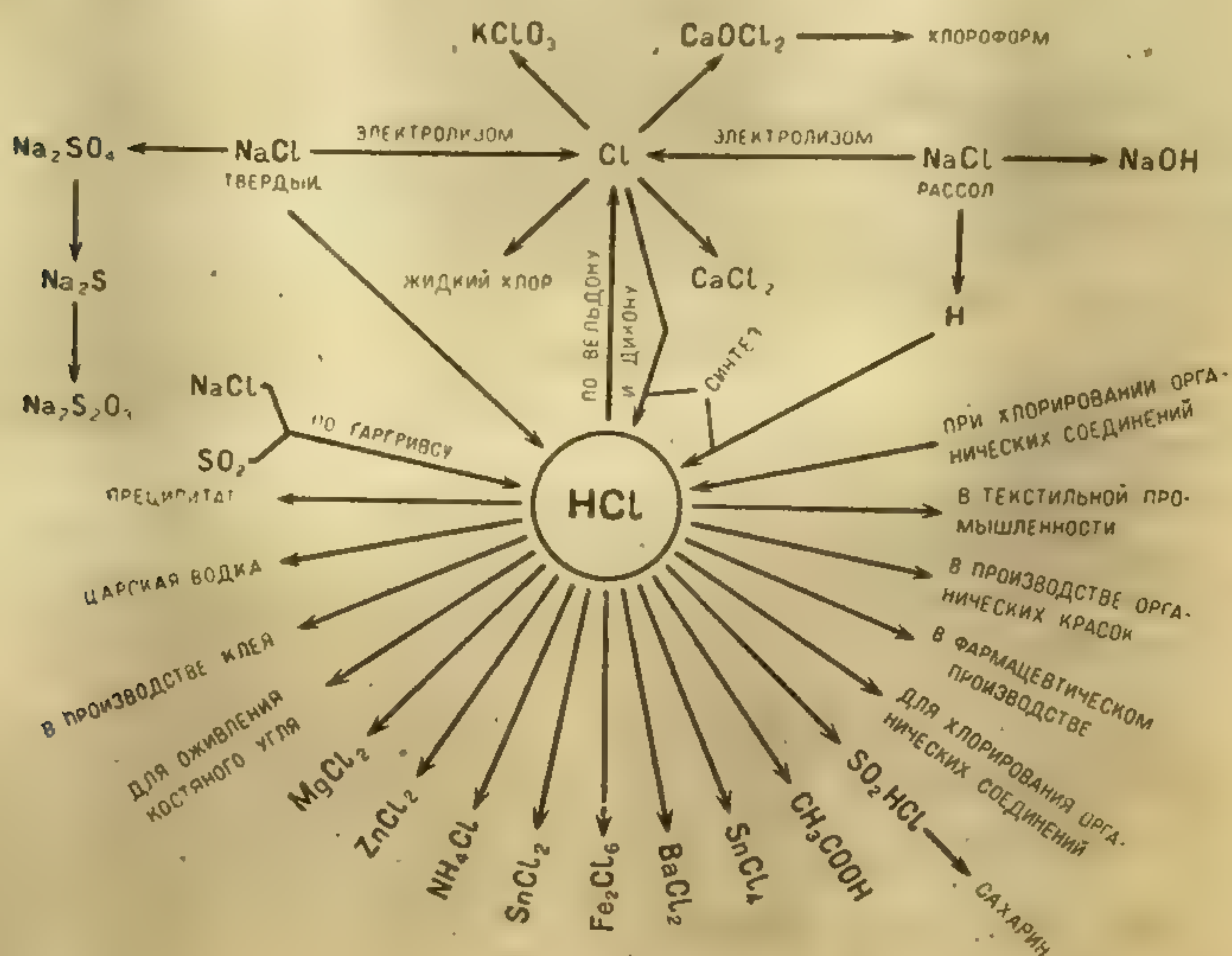


На этой реакции основано получение хлора из газообразного HCl (процесс Д и к о н а). Присутствие медных солей повышает это разложение.

Применение соляной кислоты. Соляная кислота относительно в больших количествах применялась для получения хлора, идущего для фабрикации хлорной извести. В прошлом столетии соляная кислота была единственным веществом, из которого добывали хлор. В настоящее время главное количество хлора добывается непосредственно из поваренной соли электролизом, вследствие чего соляная кислота, как сырье для получения из него хлора, с введением в практику электролитического способа утратила свое значение.

Наоборот, как было указано выше, в Америке из хлора (полученного электролизом) изготовляют соляную кислоту.

Большое количество соляной кислоты применяется для производства хлористых солей, в особенности для получения хлористого цинка (ZnCl_2), идущего для пропитки (консервирования) шпал с целью предохранения их от гниения. Кроме того соляная кислота применяется для оживления костяного угля в производстве клея, уксусной кислоты, преципитата и пр. Для каких целей применяется соляная кислота, показано на диаграмме (фиг. 183).



Фиг. 183.

Поваренная соль.

Поваренная соль, представляющая собою хлористый натрий (NaCl) с небольшим содержанием примесей, является одним из важнейших сырых материалов для химических производств и применяется в громадных количествах в промышленности. Значительное количество поваренной соли применяется как примесь к пище человека, для консервирования пищевых продуктов (для соления мяса, рыбы, овощей и пр.).

Для промышленных целей в СССР расходуется несколько более 30% от всей добычи соли, включая в число 30% соль в виде рассолов, непосредственно применяемых для целей промышленности. За границей использование соли для технических целей не только приближается к количеству, потребляемому в пищу, но значительно превышает это количество. Так, например в Соед. Штатах и в Англии на цели

промышленности потребление поваренной соли в три раза больше, чем для пищевых целей.

Поваренная соль служит исходным материалом (сырьем) для фабрикации соляной кислоты, хлора и для приготовления всех натриевых солей: сульфата (Na_2SO_4), соды (Na_2CO_3), едкого натра (NaOH), сернистого натра (Na_2S) и пр. Кроме того поваренная соль применяется в кожевенной промышленности, в производстве органических красок, в стекольной, в металлургии — для хлорирующего обжига руд, содержащих золото и серебро, для хлорирующего обжига колчеданных огарков с целью извлечения из них меди, в мыловарении — для отсолки ядрового мыла, для глазури глиняной посуды и для керамических изделий, в качестве удобрения для почвы и пр. и пр.

Поваренная соль, применяемая для целей питания и промышленности, обычно содержит от 90 до 99% NaCl и примеси, состоящие из сернокислых солей кальция, натрия и магния, хлористых солей кальция и магния, нерастворимого в воде остатка, воды и пр. Иногда поваренная соль содержит соли калия и углекислые соли кальция и магния.

Химически чистый хлористый натрий содержит 60,6% Cl и 39,4% Na и плавится при 820° . При сильном нагревании улетучивается, не диссоциируя на Na и Cl . Химически чистый NaCl мало гигроскопичен, но техническая поваренная соль обычно притягивает влагу вследствие содержания в ней хлористых солей магния и кальция.

С повышением температуры растворимость хлористого натрия в воде повышается незначительно. Так например при температуре в 10° в 100 частях воды растворяется 35,69 частей NaCl , при 50° — 36,67 частей, при 80° — 38,00 частей и при 100° — 39,12 частей NaCl . Отсутствие зависимости растворимости хлористого натрия в воде от температуры дает возможность относительно легко выделять NaCl из водных растворов, что и имеет место в технике как при получении поваренной соли из морской воды и рассолов, так и при получении селитры из селитросодержащей породы, содержащей хлористый натрий.

Чистый хлористый натрий кристаллизуется в форме кубов без кристаллизационной воды. При медленной кристаллизации при низкой температуре получаются большие кристаллы NaCl ; мелкие кристаллы выделяются при кипячении насыщенных растворов NaCl .

При охлаждении насыщенного раствора поваренной соли ниже -10° выделяется водная соль состава $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде призм или табличек, которые при повышении температуры разлагаются с образованием безводных кубических кристаллов NaCl . При этом сопровождающие соль 2 молекулы воды образуют насыщенный раствор NaCl . При температуре в -22° из растворов поваренной соли выпадает смесь NaCl и воды, содержащая 23,5% первой и 76,5% второй.

В виде мелких непрозрачных кубов хлористый натрий кристаллизуется только из чистых водных растворов. В присутствии примесей NaCl кристаллизуется в октаэдрах и других формах правильной системы. На форму кристаллов влияют как примеси, так и способы охлаждения. При медленном охлаждении вместо правильных кубов образуются полые четырехугольные пирамиды со ступенчатыми поверхностями.

Кристаллы хлористого натрия обычно заключают в себе маточный раствор, содержание которого в крупных кристаллах достигает 4%, в мелких — до 2%. Вследствие этого удельный вес хлористого натрия варьирует в пределах от 2,00 до 2,25.

Месторождения соли встречаются почти во всех странах и государствах. Ежегодное мировое потребление соли достигает 20 млн. т, из которых около 7—9 млн. т расходуется для целей промышленности. Потребление соли в различных государствах различно и находится в прямой зависимости от их промышленного и экономического развития. Первое место по добыче поваренной соли принадлежит САСШ, затем, в порядке уменьшения, — Англии, Германии, Франции и СССР.

Норвегия, Дания, Голландия и Швеция не имеют месторождений соли, почему принуждены пользоваться привозной солью.

Страны	1913 г.	1919 г.	1921 г.	1923 г.	1924 г.
Соединенн. Штаты .	4 368 890	6 241 031	4 518 803	6 417 642	6 122 804
Германия	2 067 638	1 779 568	1 960 219	3 075 500	1 875 496
Франция	281 978	1 246 510	1 005 402	1 145 440	1 288 590
Россия и СССР . .	1 995 492	570 000	983 676	1 267 000 ¹	1 353 105 ²
Англия и Ирландия.	2 283 834	1 937 705	1 404 820	1 898 758	2 060 092
Италия	644 073	535 748	513 591	764 646	?
Испания	610 429	481 291	513 139	617 207	968 305
Польша	—	169 203	301 612	363 307	275 268

Наибольшее количество поваренной соли добывается в Европе, затем в Америке. Напр. из добытых в 1922 году 20 885 000 т соли в Европе было добыто 44,87%, в Америке — 32,26%, в Азии — 20,99%, и в Африке — 2,88% от всей мировой добычи.

Наибольшее количество соли на человека в год расходуется в Соед. Штатах. Душевое потребление соли в разных странах как для пищевых, так и для промышленных целей дано в следующей таблице (в кг за период 1900—1906 гг. и за 1922—1927 гг.).

Соединенные Штаты	Англия	Франция	Германия	Италия	Китай	Россия и СССР	Норвегия
35,8	32	31,5	19,7	11,5	4,1	12,1	56
60	32	24	27,5	15	1,4	7 ³	56

¹ Для 1923/24 года.

² Для 1924/25 года. Для 1925/26 года — 1 587 400 т, для 1926/27 года — 2 089 833 т.

³ Для 1926/27 года, при добыче соли в 2 089 633 т, при народонаселении в 141 млн. чел., душевое потребление соли составляло уже 14,8 кг, т. е. было выше довоенного. В настоящее время душевое потребление соли превысило 16 кг в год.

Если принять потребление соли для пищевых целей в среднем в 8—10 кг на человека в год, как это имеет место в Германии, то расход только на цели промышленности может быть определен из вышеприведенных данных общего потребления.

Исходя из мировой добычи поваренной соли (22 000 000 т соли в год) и народонаселения земного шара (1 800 000 000 человек), определяем, что среднее годовое потребление поваренной соли на душу населения составляет 12,2 кг соли. В среднем на пищевые цели расходуется 7,5 кг соли на человека (т. е. 60% от общего потребления) и 4,7 кг, т. е. 40% — на технические цели.

На производство соляной кислоты и соды расходуется около $\frac{1}{2}$ всей соли, идущей на технические процессы.

Следует заметить, что в вышеприведенную статистику мировой добычи соль, применяемая в промышленности в форме рассолов (напр. для аммиачно-содового процесса и электролиза), не вошла.

На соль, применяемую для пищевых целей, во всех государствах, кроме Англии, введен акциз, в то время как соль, применяемая для целей промышленности и сельского хозяйства, с целью их развития от акциза освобождена. В России акциз на соль был снят в 1881 г. и снова введен в 1921 году. Во всех крупных государствах (кроме СССР), где применяемая для пищевых целей соль обложена акцизом, отпускаемую для технических целей соль денатурируют различными веществами с целью порчи ее внешнего вида и вкуса. Это делается во избежание злоупотреблений, а именно во избежание применения соли, отпущенной на технические процессы, для пищевых целей. В качестве денатурирующих средств применяют нефть, серную кислоту, аммиак, древесноугольный порошок, пиролюзит (MnO_2), красящие вещества и пр. Соль, идущую на какое-либо определенное производство, денатурируют таким веществом, которое не влияло бы на качество получаемого из денатурированной соли продукта и не нарушало бы нормального течения процесса. Соль, идущую на производство соляной кислоты, денатурируют нефтью, прибавляя ее в количестве 0,3% от веса соли; к соли, идущей для фабрикации соды, прибавляют аммиак (до 1,2%); соль „кормовую“, прибавляемую в пищу скоту, денатурируют древесноугольным порошком и пр.

Поваренная соль из всех натриевых солей является самой распространенной в природе. Поваренная соль в громадных количествах находится в морской воде, в недрах земли в виде „каменной соли“ и „соляных рассолов“ и в воде соляных озер, в которых соль в большинстве случаев вследствие испарения воды осаждается на дне в виде твердой массы и поэтому носит название „самосадочной“ соли.

В СССР наибольшее количество соли добывается из соляных озер в виде „самосадочной“ соли, затем второе место по масштабу

добычи принадлежит „каменной соли“ и третье место — соли, полученной путем испарения воды из природных рассолов и воды морей. Эта соль называется „выварочной“ солью.

Весь внутренний спрос на поваренную соль в довоенной России вполне удовлетворялся солью отечественной добычи. Ввоз соли в Россию всегда был незначительным, имел чисто местное значение и не превышал 0,6% от всей добычи соли в стране. Вследствие этого соль заграничного происхождения для СССР никакого интереса не представляет. В настоящем курсе технологии заграничные месторождения описаны не будут, тем более что СССР обладает неисчерпаемыми источниками поваренной соли и считается самым богатым солью государством в мире.

Соляные промыслы и залежи соли в СССР находятся в районах, удаленных от центральных губерний и промышленных окраин. Главным поставщиком соли в СССР являются Урал и юго-восточные округа, где добывается 40% всего отечественного потребления. По масштабу добычи второе место занимают южные и юго-западные округа СССР, где находятся мощные месторождения каменной и выварочной соли. Только в Донбассе добывается около 30% от всей добычи соли в СССР.

Соль, как было сказано выше, может быть разделена на самосадочную, каменную и выварочную. Последняя получается из соляных рассолов и из воды морей (морская соль).

Самосадочная соль.

СССР располагает мощными соляными озерами и солончаками, которые являются главнейшими источниками добычи соли в СССР. Мощные соляные озера находятся на юго-востоке СССР — в Астраханском и Сталинградском округах, на юге, — в Донбассе, в Крыму, на Кавказе и на востоке — в Сибири.

Количество и качество находящегося в соляных озерах рассола различно. Рассол, называемый „рапою“, вследствие испарения воды выделяет на дно твердую соль, которая по составу и физическим свойствам в различных слоях различна. Слои твердой соли, осевшей давно, называются „корнем“; слои, осевшие в текущий сезон, носят название „новосадки“. Между каждыми двумя слоями самосадочной соли находятся темные разделительные слои, называемые „баткакком“, состоящие из смеси ила, песка и глины. В „корне“ некоторых озер содержится большое количество Na_2SO_4 , достигающее до 95%.

Промышленное значение имеют лишь те соляные озера, в которых „рапа“ совершенно отсутствует или же слой рапы имеет незначительную высоту. Разработка соляных озер, покрытых большим слоем рапы, затруднительна, почему такие озера в большинстве случаев не эксплуатируются.

Способ добычи соли из озер очень прост и состоит в выламывании соли вручную с помощью ломов и лопат; выломанную соль вычерпывают, складывают на помост из досок в пирамидальные кучи для просушки и затем сгружают соль в бугры, хранящиеся под открытым небом.

В настоящее время на Баскунчакском озере введена механизация добычи соли при помощи „солесоса“. Солесос состоит из особого „разрыхлителя“ слоя соли, которая находится в озере под слоем рапы. Разрыхлитель снабжен стальными ножами, врезающимися в толщу соли. Разрыхленная соль при помощи центробежного насоса вместе с рапой выкачивается и пропускается через сито для отделения твердых частиц соли от жидкой рапы. Солесос нашей конструкции, работающий на Баскунчакском озере, дает до 50 *т* соли в час.

Соль из бугров нагружают в вагоны при помощи экскаваторов. Ковш экскаватора берет сразу около 3 *т* соли и переносит ее в вагон, в который помещается около 10 *т* соли.

Астраханская соль. В Астраханском и Сталинградском округах известно около 700 соляных озер, из которых в настоящее время крупное промышленное значение имеют Баскунчакское и Эльтонское озера, отличающиеся от других выдающимся богатством соли.

Разработка соляных озер в Астраханском округе началась в XVI столетии, после покорения Иоанном Грозным Астраханского царства; масштаб разработки особенно увеличился с 1665 года, когда в состав России вошли Киргизские и Калмыцкие степи с озерами Баскунчак, Эльтон, Бишь-Чохо и др. Кроме соляных озер, в Астраханском и Сталинградском округах насчитывается около 1 300 солончаков различной мощности.

Добыча соли в Астраханском и Сталинградском округах достигает 25% от всей добычи соли в стране.

В настоящее время вся добыча соли сосредоточена на Баскунчакском озере, находящемся в 54 км от Волги, с которой озеро соединено железной дорогой, что создает выгодные условия для транспорта соли. Озеро занимает площадь в 120 кв. км и имеет на дне по крайней мере три пласта соли: первый в 6,5 — 8,5 м толщиной, второй в 2 м и третий слой мощностью до 32 м. В настоящее время разрабатывается верхний пласт, запасы соли в котором исчисляются в 740 000 000 *т*. Этого запаса при существующем потреблении соли в СССР хватит по крайней мере на 300 лет. Зимой и весной Баскунчакское озеро покрыто рапой, слой которой весной не превышает 0,4 м, а летом озеро высыхает, что в значительной степени облегчает работу по добыче соли. Верхний пласт соли по высыхании рапы обладает достаточной твердостью.

Добыча соли в Баскунчакском озере длится около 6 месяцев в году, тогда как на других озерах время добычи редко превышает 3 месяца. В верхнем пласте озера добывают соль трех сортов: 1) белую соль, называемую „новосадка“, 2) „чугунную“ (свинцовую) соль сероватого цвета и 3) крупную и мелкую „гранатку“ — кристаллическую белую соль. Главным образом добываются последние два сорта.

Состав баскунчакской соли с указанием сортов приведен в следующей таблице (в процентах):

Сорта баскунчакской соли	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	Нераств. остаток	Влага	Сумма
Соль из корня	96,37	0,71	0,18	0,69	—	0,31	—	98,56
То же — сельдян. размол . . .	97,22	0,85	0,14	—	—	0,28	—	98,49
„ „ горький	86,55	0,83	0,38	0,22	—	6,22	—	94,20
Крупная гранатка	99,09	0,75	—	—	0,05	0,03	—	99,92
Соль из бугра	96,32	0,98	—	0,22	—	0,74	1,65	99,91
То же	97,40	0,50	0,50	—	—	?	?	99,40
То же, для производства HCl .	97,60	1,12	0,18	0,19	—	0,18	1,31	100,58
Верхняя новосадка	99,32	—	0,06	0,13	—	0,67	0,50	100,68

В 160 км от берега Волги находится озеро Эльтон площадью около 210 кв. км. Дно озера покрыто слоем соли неизвестной мощности. На расстоянии 2 км от берега на дне озера находится пласт хорошей соли толщиной более чем в 4 м.

Добыча соли в Эльтонском озере продолжалась 150 лет, в течение которых было добыто около 8 400 000 т соли. Тем не менее такая добыча не оставила видимых следов.

Добыча соли в Эльтонском озере была прекращена в 80-х годах прошлого столетия вследствие конкуренции с баскунчакской солью. Дно озера Эльтон обычно покрыто слоем рапы, достигающим весной 1,5 м, что необычайно затрудняло работу добычи соли. В конце лета на дне озера скапливался рыхлый слой MgSO₄, который сообщал соли горький вкус.

Рапа Эльтонского озера содержит более примесей, чем рапа Баскунчакского, что видно из следующих данных (анализ сухого остатка):

Откуда рапа	Уд. вес	Cl	SO ₃	CaO	Mg	Na	K	Сухой остаток	Примечание
Эльтонск. озера	1,2342	14,83	2,26	5,63	0,01	4,47	0,02	27,30	Следы Br и Fe
Баскунчакского озера	1,2092	14,14	0,12	—	1,30	7,50	0,03	25,64	„ Br, Fe, Al, Cs и Rb

Состав соли Эльтонского озера приведен в следующей таблице (в процентах):

Откуда соль	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	Нераств. остаток	Влага	Сумма
Верхняя новосадка.	95,29	1,05	0,87	—	0,45	0,29	?	97,95
Из бугра (несколько анализов).	95,64—98,46	1,67—11,00	0,16—0,35	0,19	—	0,33—1,15	0,70—1,30	—
То же	98,46	0,11	0,35	0,19	—	0,38	0,70	100,19

Из других озер Астраханского окр. разрабатываются озера Бишь-Чохо, Большое Басинское, Кошкешинские озера, Байкучук, Малое Басинское и др. В соли мелких озер в виде примеси встречается минерал астраханит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), который отделяют от поваренной соли, пользуясь разницей в цвете: астраханит темнее соли.

Состав соли мелких астраханских озер показан в следующей таблице (в процентах):

Название озер	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Нераств. остаток	Сумма
Большое Басинское.....	95,20	4,11	—	0,60	—	0,46	100,37
Ак-Кыз.....	90,12	0,19	—	4,70	4,62	0,12	99,75
Кистен-Хак (корень).....	93,73	3,20	0,15	0,11	—	1,22	98,41
Ис-Кене.....	99,18	0,08	—	0,12	—	0,03	99,41
Бай-Кучук № 2 (верхн. слой).	98,51	1,53	0,21	0,07	—	0,03	100,35
Бай-Кучук № 2 (средн. слой).	98,81	1,19	0,08	0,49	—	0,54	101,11
Бай-Кучук № 2 (нижн. слой).	93,54	2,62	—	0,70	—	1,74	98,60
Мелкие астраханские.....	92,8—98	0,53—0,84	ок. 0,09	—	0,2—2,56	ок. 0,4	Влага 0,8—3,7

Анализ соли астраханских озер показывает, что по чистоте первые места принадлежат соли из озера Баскунчак (крупная гранатка и верхняя садка), из озера Ис-Кене, Бай-Кучук и Эльтона.

Добыча соли в Астраханском окр. варьирует в пределах от 450 000 до 500 000 *т* в год, составляя 25% всей добычи соли в СССР. На долю Баскунчакского озера приходится около 23%, на долю остальных астраханских и сталинградских озер — около 2%.

Кавказская соль. Самосадочная соль на Кавказе добывается в Азербайдж. ССР на промыслах: Зыхском, Кюрдаханском, Мозазырском и др. Небольшие количества соли добываются в Дагестанской АССР, Терском и Ставропольском округах. Соляные озера, находящиеся в окрестностях г. Баку, содержат сравнительно большое количество иода и брома.

В Азербайджанской ССР промышленное значение имеет озеро Беюк-Шор, находящееся в 10 км от Баку. Общий запас соли исчисляется в 900 000 т. Состав соли главных озер представлен в следующей таблице в процентах:]

Наименование озер	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaSO ₄	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	Песок и глина
Беюк-Шор . .	98,90	—	0,03	0,07	0,89	1,26	0,06
Зыхское . . .	96,98	—	0,12	0,82	—	—	1,51
Масазырское .	95,69	—	0,19	1,74	—	—	1,44
Кюрдаханы . .	88,64	8,86	0,47	1,87	—	—	4,28

В настоящее время эксплуатируется по преимуществу озеро Беюк-Шор, запас соли в котором пополняется водами буровых скважин. Вода озера содержит в 1 л 67 мг иода, т. е. запас его в озере достигает 250 000 кг.

На кавказских промыслах в довоенные годы добывалось в среднем около 5 000—6 000 т самосадочной соли в год, или всего лишь 0,3% от всей добычи в стране. В 1923 г. добыча соли из озера Беюк-Шор достигла 24 000 т и увеличивается с каждым годом.

Крымская соль. Добыча самосадочной соли в Крыму сосредоточена главным образом на Крымском полуострове и в некоторых районах Крымской АССР. Наибольшее значение имеет Сакское озеро близ Евпатории, где в среднем добывалось около 80 000 т соли в год. Сакское озеро занимает площадь около 11,5 кв. км и отделено от берега моря насыпью шириною в 0,5 км; насыпь на 2,5 м выше уровня моря, а уровень озера на 1,5 м ниже последнего. Рапа озера содержит бром, для извлечения которого в 1915 году был выстроен завод.

С целью увеличения содержания в рапе хлористого натрия был введен бассейный способ работы: в озеро через определенное время впускалась морская вода, благодаря чему увеличивалось процентное содержание NaCl и уменьшалось количество горьких солей. Бассейный способ работы основан на последующем сгущении рассолов в отдельных резервуарах (бассейнах) и последовательном отделении хлористого натрия от других солей.

Крымские озера давали в год до 410 000 т самосадочной соли, из которых на долю Сакского озера приходилось около 80 000 т. Значительная добыча соли ведется также в Сасык-Сивашском озере и на других мелких озерах Евпаторийского уезда, доставляющих до 115 000 т соли в год. В большом масштабе эксплуатируются озера, находящиеся в районе Перекопа, Феодосии, Геническа и в Одесском округе (близ Днепра). В соли озера Чокрак содержится 0,46% MgSO₄.

Состав крымской соли дан в таблице, помещенной на стр. 317.

Сибирская соль. Многочисленные соляные озера находятся в Западной Сибири в степных пространствах Семипалатинской и Акмолинской губ., Тобольском, Красноярском, Томском округах и в Джетысуйской

Названия крымских озер	NaCl	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	Влага	Нераств. остаток
Сакское	97,05—99,16	0,3—1,0	1,14	—	0,45—1,00	0,2—0,8
Геническое	95,37—97,83	0,7—0,8	0,2—0,3	0,53	0,9—3,0	0,14
Чончар	96,28	1,22	—	0,59	1,80	0,15
Чокрак	96,31	0,39	—	0,13	1,80	0,41

области Турк. АССР. Важнейшим соляным промыслом является Коряковское озеро, в Семипалатинской обл., около г. Павлодара и в 27 км от Иртыша, площадью около 11,5 кв. км. Рассол Коряковского озера содержит около 25—30% NaCl, с небольшим содержанием солей магния и кальция. Рассол Карабашского озера, находящегося также в Семипалатинской обл. (по берегу Иртыша), содержит от 14 до 18% хлористого натрия при содержании до 14% хлористого магния.

Другие озера Семипалатинской области имеют меньший промышленный интерес; к этим озерам относятся Большое Калкоманское, Корасунское, Малое и Большое Таволжанское, Биш-Туз и Темир-Туз.

В Тобольском округе залежи соли находятся в озере Актабон и в Медвежьих озерах; в Томском округе озера в большинстве случаев торькосолёные.

Общая добыча самосадочной соли в Западной Сибири в среднем достигала 100 000 т в год, или составляла 5% от всей добычи соли в стране.

Состав соли сибирских озер дан в следующей таблице (в процентах):

Названия озер	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄	Нераств. остаток	Влага	Сумма
Коряковское . .	98,224	0,170	0,544	0,150	0,163	0,641	99,892
Карабашское . .	97,27	1,60	0,40	—	0,33	0,23	99,83
Корасунское . .	96,72	0,62	0,57	—	0,28	0,62	98,81
Большое Таволжанское	98,18	0,64	0,22	—	0,02	0,73	99,79
Темир-Туз . . .	97,80	0,62	0,18	—	0,32	0,44	99,36
Биш-Туз	96,40	1,37	0,15	—	0,66	0,46	99,04
Большое Калкоманское	97,42	0,60	—	0,12	1,24	0,33	99,71
Малое Таволжанское	96,96	1,22	0,24	—	0,06	0,68	99,16
Медвежьи озера .	97,79	0,15	0,12	—	1,18	0,18	99,42

Соляные озера находятся также в Закаспийской области — в Красноводском округе, в Мервском и Теджентском районах. В Уральской области эксплуатируется Эмбенское озеро площадью в 75 кв. км.

Самосадочной соли в России до войны ежегодно добывалось от 600 000 до 1 000 000 т в год, или около 50% всей добычи соли в стране.

Самосадочная соль применяется как для пищевых целей, так и для технических. Соль, содержащая в значительных количествах Na_2SO_4 , с успехом может применяться для фабрикации сульфата. Для корма скота и для соления рыбы применяют соль, содержащую CaCl_2 и MgCl_2 . Для пищевых целей применяют соль, содержащую не менее 98,5 — 99% NaCl .

Каменная соль.

СССР обладает неисчерпаемыми месторождениями каменной соли, которые находятся в Днепропетровском и Харьковском округах; на Урале — в Пермском округе и в Оренбургской обл.; на Кавказе — в Эриванской и в Карской областях; в Закаспийской области, в Средней Азии, в Сибири — в Красноярском и Иркутском округах и в других местах СССР.

Каменная соль в большинстве месторождений залегает на большой глубине и весьма редко выходит на поверхность земли. Соль залегает сплошными пластами, достигающими колоссальных размеров, или находится в пластах других пород в виде огромных глыб.

В СССР встречаются замечательные по чистоте залежи каменной соли в Днепропетровском округе — в Брянцевке, на Урале — в Илецкой Защите и в других местах. В некоторых месторождениях соль сопровождается гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ангидридом (CaSO_4), песком, глиной и пр. В исключительных случаях в каменной соли встречаются слои калия и магния. Каменная соль кристаллизуется в кубах различной величины, в большинстве случаев прозрачных или слегка окрашенных в желтоватый, синеватый, в коричневый и другие цвета. В кристаллах иногда содержатся газы, состоящие из метана, CO_2 , CO , азота и водорода. Горючие газы (CO , CH_4 и H) в смеси с воздухом дают взрывчатые смеси, создавая опасность для работы по извлечению каменной соли.

Добыча каменной соли из залежей может производиться двумя способами:

1. Горными выработками — с прокладыванием шахт и штолен, откуда твердая соль подается на поверхность земли. Этот способ носит название „сухого способа“.

2. Растворением под землей твердой соли и подачей раствора соли посредством буровых скважин на поверхность земли, где рассол

перерабатывается в твердую соль или же, как таковой, непосредственно применяется для промышленных целей (напр. для получения соды по способу Сольве или хлора — электролизом). Этот последний способ добычи соли носит название „мокрого способа“, а твердая соль, полученная этим способом, называется „выварочной солью“. Горные работы по извлечению соли из недр земли облегчаются тем, что сама соль, залегающая в виде монолитов, представляет собою прочный строительный материал, не требующий дорогих креплений для шахт и штолен. Пласты каменной соли всегда покрыты слоями глины, защищающими ее от проникновения подземных вод, что в значительной степени облегчает работу и не требует для удаления этих подземных вод устройства сооружений, эксплуатация которых стоит относительно дорого.

Добытая каменная соль поступает в продажу в виде кусков или же дробится сперва на камнедробилках, а затем с помощью мельниц превращается в зерна, которые сортируются с помощью сит. Измельченная соль упаковывается в кули или в мешки, или же транспортируется в железнодорожных вагонах без всякой тары, „в навалку“.

Важнейшими месторождениями каменной соли в СССР являются: 1) Илецкое месторождение — на юге Урала, в Оренбургской обл., 2) Брянецкое месторождение — в Артемовском округе УССР, 3) Пермское месторождение — в Соликамском уезде, 4) Кульпинское месторождение — на Кавказе, в Армянск. ССР, 5) Челекенское месторождение — на острове Челекен, в Закаспийском крае, 6) Славянское месторождение — в Днепропетровском округе. Второстепенное значение имеют месторождения Сибири, Архангельской и Вологодской обл.

В Пермском округе, в Вологодской и Архангельской областях и в Сибири каменную соль извлекают в виде рассолов, которые подвергаются выварке с целью получения твердой соли. Часть промыслов в Днепропетровском округе в районах г. Артемовска и Славянска также извлекают соль „мокрым способом“. Описание месторождений, эксплуатируемых „мокрым способом“, помещено ниже (см. выварочная соль).

Илецкая соль. Илецкое месторождение находится на юге Урала, в 73 км от гор. Оренбурга. Каменная соль залегают на площади в 4,5 кв. км слоем толщиной в 185 м. Запас каменной соли исчисляется более чем в один миллиард т. По чистоте илецкая соль не имеет себе равной, содержа более 99% NaCl , при незначительном содержании Na_2SO_4 и CaSO_4 .

Несмотря на высокие качества илецкой каменной соли и существование железнодорожной ветки, соединяющей месторождение с Ташкентской жел. дор., добыча не превышает 45 000 т в год, т. е. примерно раз в 10 меньше добычи на Баскунчакском озере. Это объясняется

отдаленностью центров потребления и невозможностью конкурировать с баскунчакской солью, сплавляемой по Волге.

Разработка илецкой соли ведется шахтами глубиной до 50 м и штольнями.

Илецкая соль поступает в продажу в виде комовой соли в кусках. Эта соль высокой чистоты. Часть соли выпускается с промысла в виде молотой, различной тонины, вплоть до пудры.

Анализ илецкой соли приведен в следующей таблице:

Сорта соли	NaCl	CaCl ₂	CaSO ₄	MgCl ₂	Нераств. остаток	Влага
Крупная	98,94	0,2	0,81	0,05	0,24	1,10
Глыба	96,93	0,33	1,85	0,07	0,39	1,11
Молотая № 1	98,72	0,12—0,33	0,71	0,06	0,23	0,11

Брянцевская соль. В семидесятых годах прошлого столетия в Донецкой области, Артемовском округе, близ села Брянцевка, буровыми работами были обнаружены залегания каменной соли на глубине 85 м.

Толщина пластов соли достигает 36 м, а общая мощность их превышает 100 м. Добыча соли производится подземными работами при глубине шахт до 210 м.

Добыча брянцевской соли при работе 6 копей достигала 450 000 т в год, т. е. значительно (в 10 раз) превышала добычу илецкой соли, составляя 25% всей добычи соли в стране.

Брянцевская соль отличается высокой чистотой и благодаря отсутствию магниевых солей почти не гигроскопична.

Брянцевская соль поступает в продажу в кусках или же в измельченном виде. Сорта соли: 1) крупная или комовая, 2) орешник и 3) соль столовая высшего качества. В зависимости от сорта соль подвергается более или менее совершенному измельчению на камнедробилках или мельницах.

Анализ брянцевской соли дан в следующей таблице (в процентах):

Сорта соли	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	Нераствор. остаток	Влага	Сумма
Серая соль	94,42	0,29	—	0,16	0,10	99,97
Белая "	99,02	0,42	—	0,14	0,22	99,80
" "	98,56	0,43	0,05	0,10	0,65	99,79

Кроме шахтной разработки, специально для нужд содового завода пласты соли выщелачиваются водой посредством буровых скважин.

Кавказская соль. Добыча соли на Кавказе ведется в Эриванской обл. — в месторождениях Кульпинском, Суетинском и Нахичеванском и в Карской области.

Запасы соли в Кульпинском месторождении исчисляются в 500 миллионов *т*. Соль залегает пластами средней мощностью в 188 *м*, обнажающимися на скатах берега реки Аракса.

В Карской области в месторождении Кагызманском запас исчисляется в 2 миллиона *т*. Выход соляных пластов прослежен на протяжении 2 300 *м*.

Добыча каменной соли на Кавказе не превышает 40 000 *т* в год.

Закаспийская соль. В Закаспийской области месторождения каменной соли находятся близ ст. Бала-Ишем, на острове Челекен и близ залива Кули. Добыча соли достигала 11 000 *т* в год.

Выварочная соль.

По масштабу добычи поваренной соли в СССР третье место принадлежит „выварочной соли“, которая получается выпариванием естественных или искусственных соляных рассолов.

В СССР добыча выварочной соли производится в Пермском, Днепропетровском, Харьковском округах и в Вологодской обл.; затем на Кавказе — в Терской и Дагестанской областях и в Сибири.

Образование естественных соляных рассолов объясняется действием грунтовых вод на находящиеся в недрах земли залежи каменной соли. Образовавшийся соляной рассол в большинстве случаев собирается под землей, откуда извлекается на поверхность земли с помощью буровых скважин. Реже соляные рассолы находят себе свободный выход на поверхность земли в виде соляных ключей или источников.

Искусственные рассолы получают растворением в недрах земли находящейся там каменной соли путем впуска в буровую скважину воды. Искусственные рассолы таким способом получают в тех местах, где отсутствуют грунтовые воды, необходимые для растворения соли.

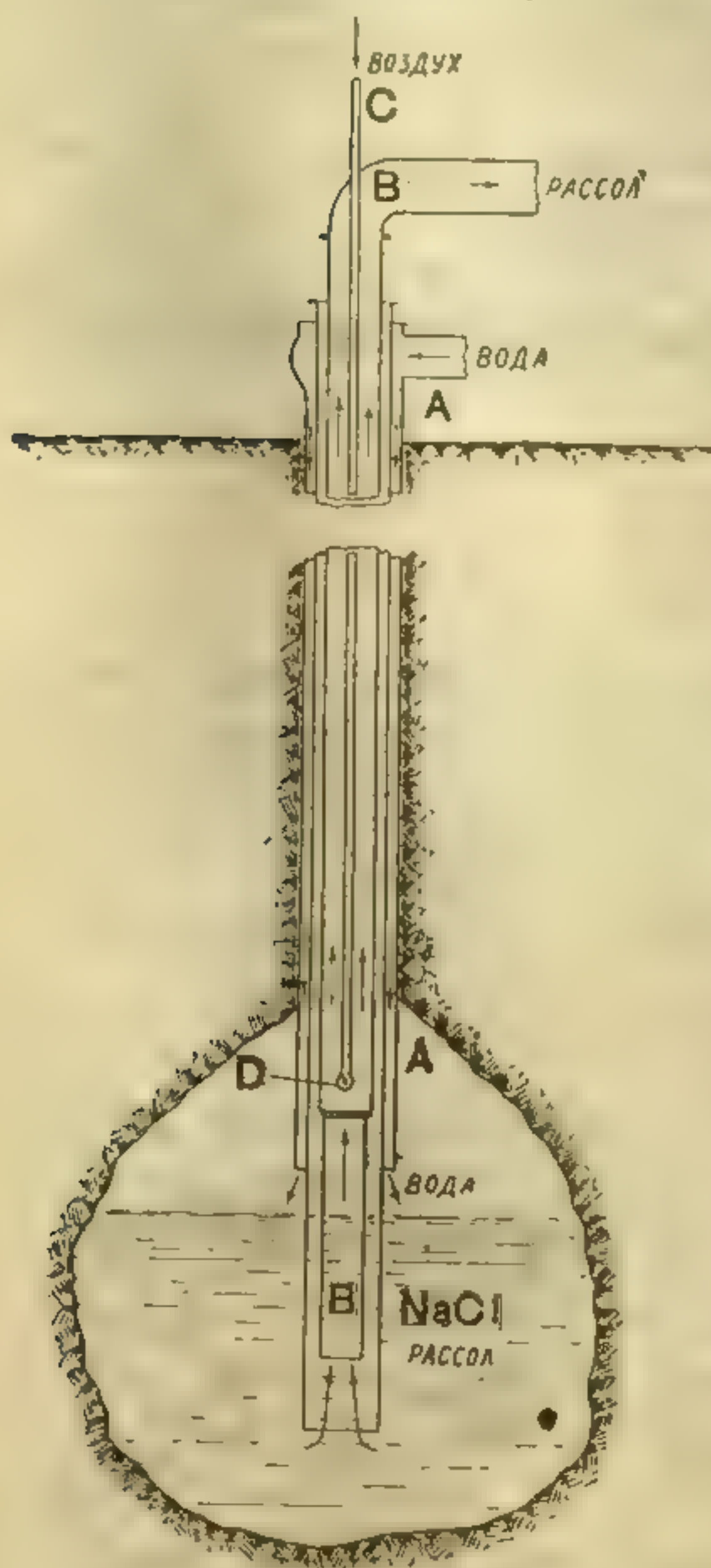
Иногда искусственные соляные рассолы готовят растворением добытой горными разработками каменной соли. Это делается с целью получения из соли, загрязненной примесями, более или менее чистой соли.

В большинстве случаев для получения твердой соли пользуются соляными рассолами, полученными из буровых скважин, так как такие рассолы почти насыщены хлористым натрием, почему их выгодно подвергать упариванию.

Рассолы, сами по себе вытекающие на поверхность земли, в большинстве случаев имеют незначительную крепость и загрязнены значительным количеством примесей, обесценивающих полученную из

таких рассолов твердую соль. Вследствие этих причин такие соляные рассолы в большинстве случаев не утилизируются.

Эксплоатация буровых скважин весьма выгодна, вследствие чего в Германии каменная соль в некоторых местах добывается исключительно мокрым путем.



Фиг. 184.

Из буровых скважин рассол выкачивают при помощи штанговых насосов. Если отсутствуют грунтовые воды, необходимые для растворения под землей каменной соли, то в скважину вводят с поверхности земли воду, которая и растворяет каменную соль. Раствор соли (рассол) выдавливают на поверхность земли при помощи сжатого воздуха.

Схема буровой скважины с введением в нее воды для растворения соли изображена на фиг. 184. По трубе А диаметром в 250 мм нагнетается вода, которая, достигнув слоев каменной соли, растворяет ее, образуя насыщенный рассол NaCl. Этот рассол поступает в трубу В диаметром внизу в 100 мм и вверху в 150 мм; внутри этой трубы имеется еще труба диаметром в 40 мм, в которую под давлением нагнетается воздух. Конец этой трубы С малого диаметра снабжен эмульсером D, который гонит рассол по трубе В на поверхность земли. Все трубы, как видно из чертежа, расположены концентрично.

На фиг. 185 дана фотография буровой вышки над буровой скважиной, находящейся на территории Березниковского содового завода (в Пермском округе), работающего по аммиачному способу Сольве.

Состав рассолов дан в следующей таблице (в г на л):

Наименование месторождений	NaCl	CaSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	Уд. вес
Г. Славянск (Украина)	306,1	6,55	1,37	0,77	1,2016
Березники — Пермской губ.	306,45	4,36	1,95	0,60	1,2040
Карфаген — Донбасс	310,1	5,53	0,20	0,79	1,196

При указанных месторождениях имеются содовые заводы, которые и работают на этих рассолах.

Упаривание рассолов совершается в варницах или вакуум-аппаратах. Варницы представляют собою невысокие четырехугольные железные резервуары (чрены), куда наливается рассол слоем в 500—600 мм. Резервуар снизу подогревается и вначале, по мере испарения воды, добавляется свежим рассолом. Над чреном устроен деревянный колпак для вывода паров в атмосферу.

Рассол нагревают до кипения, во время которого в течение нескольких часов выделяются CaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , а также и некоторые другие примеси, оседающие на дно в виде шлама или всплывающие наверх в виде пены. Шлам и пену рабочие собирают к краям резервуара во избежание его пригорания.

После уваривания, которое продолжается около 6 часов, наступает выделение соли. При приготовлении мелкой соли температуру рассола держат на 90—100°. Осаждение соли длится 12—22 часа. Соль по мере осаждения выгребают дырчатыми черпаками, помещают на наклонный помост, с которого рассол стекает обратно в чрен.

С целью получения крупной соли выгребку соли производят один раз в сутки или один раз в течение двух суток. Температуру рассола при выгребке крупной соли держат не выше 50—60°.

После выгребки всей осевшей соли к маточному рассолу прибавляют свежий рассол и повторяют описанный процесс. Когда маточный рассол после ряда операций обогатится большим количеством примесей, его выливают, чрен очищают от накипи (черного камня), которая состоит главным образом из гипса (до 70%), хлористого натрия (до 45%) и Na_2SO_4 (до 10%).

Маточные воды удаляют примерно после 15—20 операций, в зависимости от чистоты упариваемого рассола. Чистку чрена от накипи производят примерно раз в год.

Выварочная соль, полученная из одного чрена, из одного и того же рассола, но вынутая в разное время, в значительной степени отличается по своему составу. Соль, выделяющаяся в начале процесса осаждения, содержит несколько более углекислых и сернокислых солей, выделяющаяся в конце — содержит больше CaCl_2 , MgCl_2 и воду.

Извлеченную из чренов выварочную соль сушат, для чего пользуются теплотой

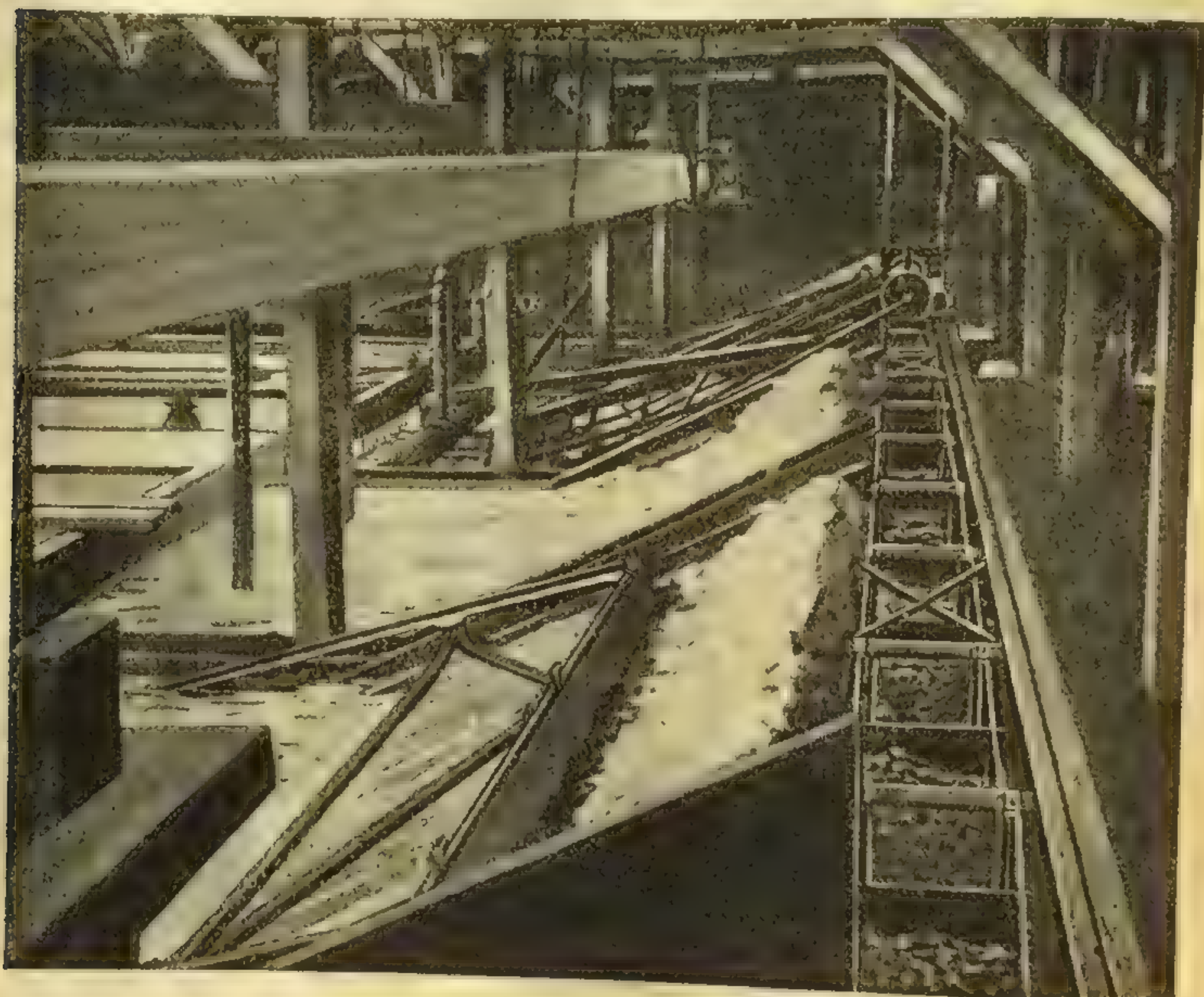


Фиг. 185.

исходящих из-под чрена дымовых газов или же устраивают специальные сушилки, обогреваемые паром. Иногда соль сушат просто на воздухе.

В Германии применяются непрерывно работающие автоматические упарители с механическими выгребателями соли, которые выгребают соль в сушилку, нагреваемую теплом отходящих из-под упарочной чаши газов.

Такой механический выгребатель изображен на фиг. 186. Чрен имеет наклонные борта, по которым движется выгребатель. Последний выгребает соль в жолоб, в котором движется механизм для транспорта соли на склад.



Фиг. 186.

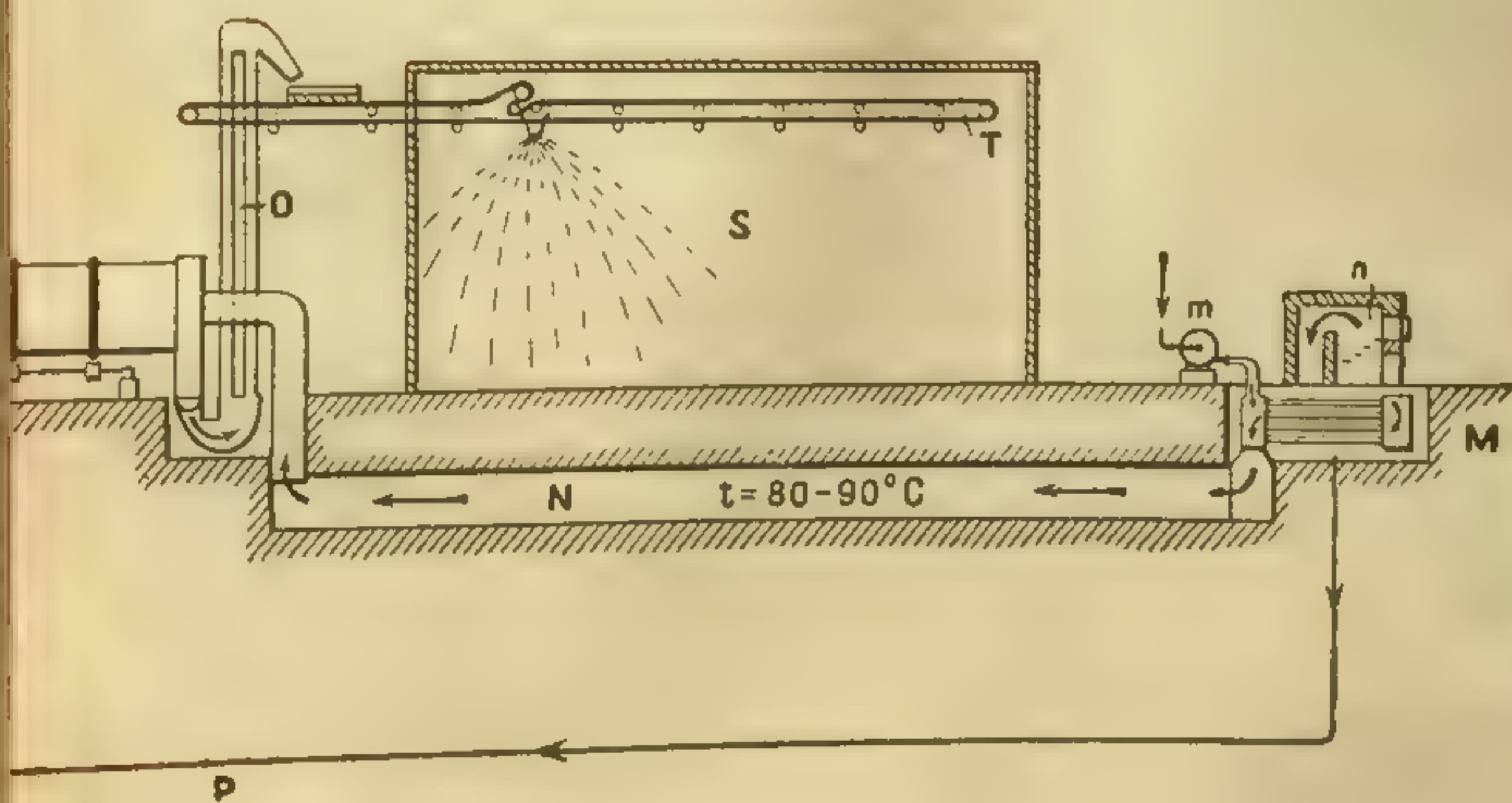
Применение для упарки соляных растворов вакуум-аппаратов встречает некоторые трудности, заключающиеся в образовании корок, состоящих из гипса и препятствующих упариванию. С целью воспрепятствовать образованию таких корок соляные растворы предварительно очищают.

Чистые рассолы нужны не только для получения из них соли путем выпаривания рассолов в вакуум-аппаратах, но и для процесса электролиза.

Очистку природных рассолов осуществляют в две фазы. В первой фазе при одновременном действии Na_2SO_4 и CaO осаждают раствори-

мые соли магния и кальция. Na_2SO_4 , реагируя с CaO , дает NaOH (и CaSO_4). Едкий натр переводит соли магния в нерастворимый гидрат окиси магния, который выпадает из раствора. Едкий натр с CaCl_2 образует NaCl и Ca(OH)_2 . Последний, реагируя с Na_2SO_4 , дает NaOH , который также осаждает соли магния из растворов поваренной соли. Необходимо, чтобы в растворе был избыток едкого натра.

Вторая фаза — очищение рассолов — состоит в карбонизации рассолов (насыщение углекислотой). При этом оставшийся в рассоле NaOH (образовавшийся в первой фазе) с CO_2 дает Na_2CO_3 . Сода реагирует с гипсом, в результате чего получается CaCO_3 и Na_2SO_4 . Углекислый



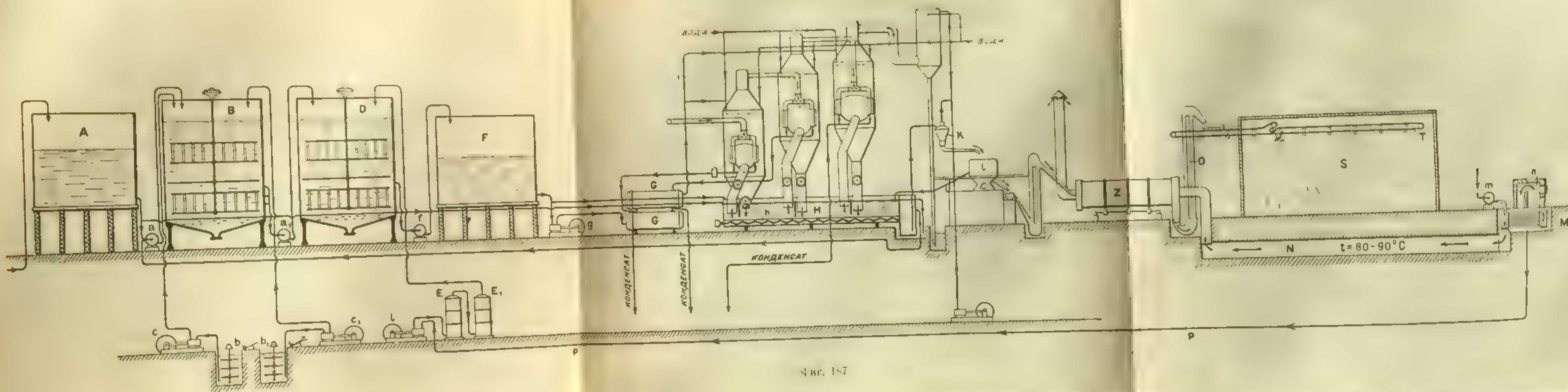
солеваренном заводе у нас на Юге.

Прежде всего мы дадим схему установки для очистки природных рассолов в соединении с вакуум-аппаратами (фиг. 187).

Рассол из буровой скважины поступает в резервуар *A*, откуда насосом *a* перекачивается в резервуар *B* с мешалкой. В этом резервуаре осуществляется первая фаза очищения рассолов (обработка рассолов сульфатом и известковым молоком). Сульфат растворяется

мые соли магния и кальция. Na_2SO_4 , реагируя с CaO , дает NaOH (и CaSO_4). Едкий натр переводит соли магния в нерастворимый гидрат окиси магния, который выпадает из раствора. Едкий натр с CaCl_2 образует NaCl и Ca(OH)_2 . Последний, реагируя с Na_2SO_4 , дает NaOH , который также осаждает соли магния из растворов поваренной соли. Необходимо, чтобы в растворе был избыток едкого натра.

Вторая фаза — очищение рассолов — состоит в карбонизации рассолов (насыщение углекислотой). При этом оставшийся в рассоле NaOH (образовавшийся в первой фазе) с CO_2 дает Na_2CO_3 . Сода реагирует с гипсом в результате чего получается CaCO_3 и Na_2SO_4 . Углекислотный



П. М. Лукьянов. Курс химической технологии.

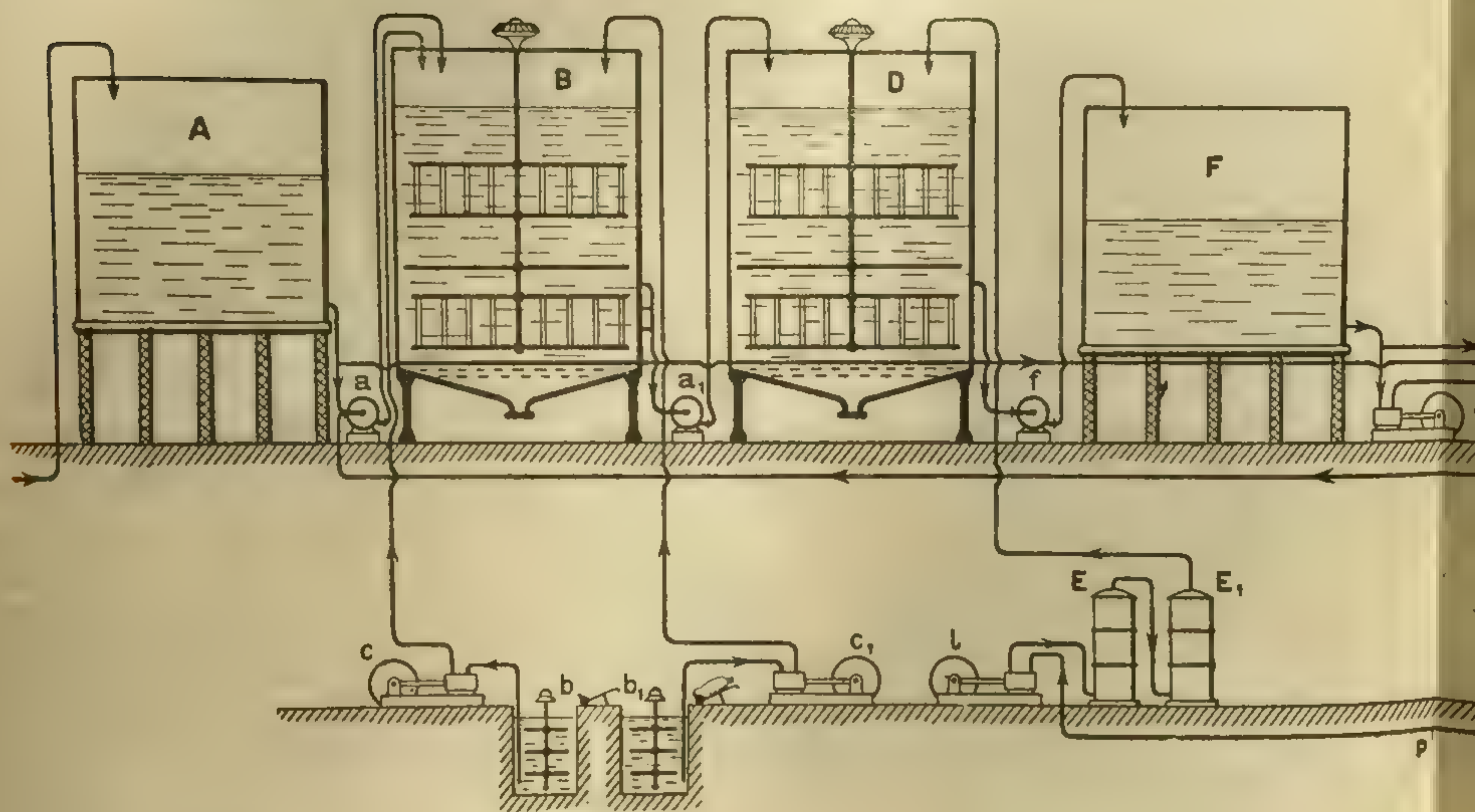
солеваренном заводе у нас на Юге.

Прежде всего мы дадим схему установки для очистки природных рассолов в соединении с вакуум-аппаратами (фиг. 187).

Рассол из буровой скважины поступает в резервуар А, откуда насосом а перекачивается в резервуар В с мешалкой. В этом резервуаре осуществляется первая фаза очищения рассолов (обработка рассолов сульфатом и известковым молоком). Сульфат растворяется

(и CaSO_4). Едкий натр переводит соли магния в нерастворимый гидрат окиси магния, который выпадает из раствора. Едкий натр с CaCl_2 образует NaCl и Ca(OH)_2 . Последний, реагируя с Na_2SO_4 , дает NaOH , который также осаждает соли магния из растворов поваренной соли. Необходимо, чтобы в растворе был избыток едкого натра.

Вторая фаза — очищение рассолов — состоит в карбонизации рассолов (насыщение углекислотой). При этом оставшийся в рассоле NaOH (образовавшийся в первой фазе) с CO_2 дает Na_2CO_3 . Сода реагирует с гипсом в результате чего получается CaCO_3 и Na_2SO_4 .

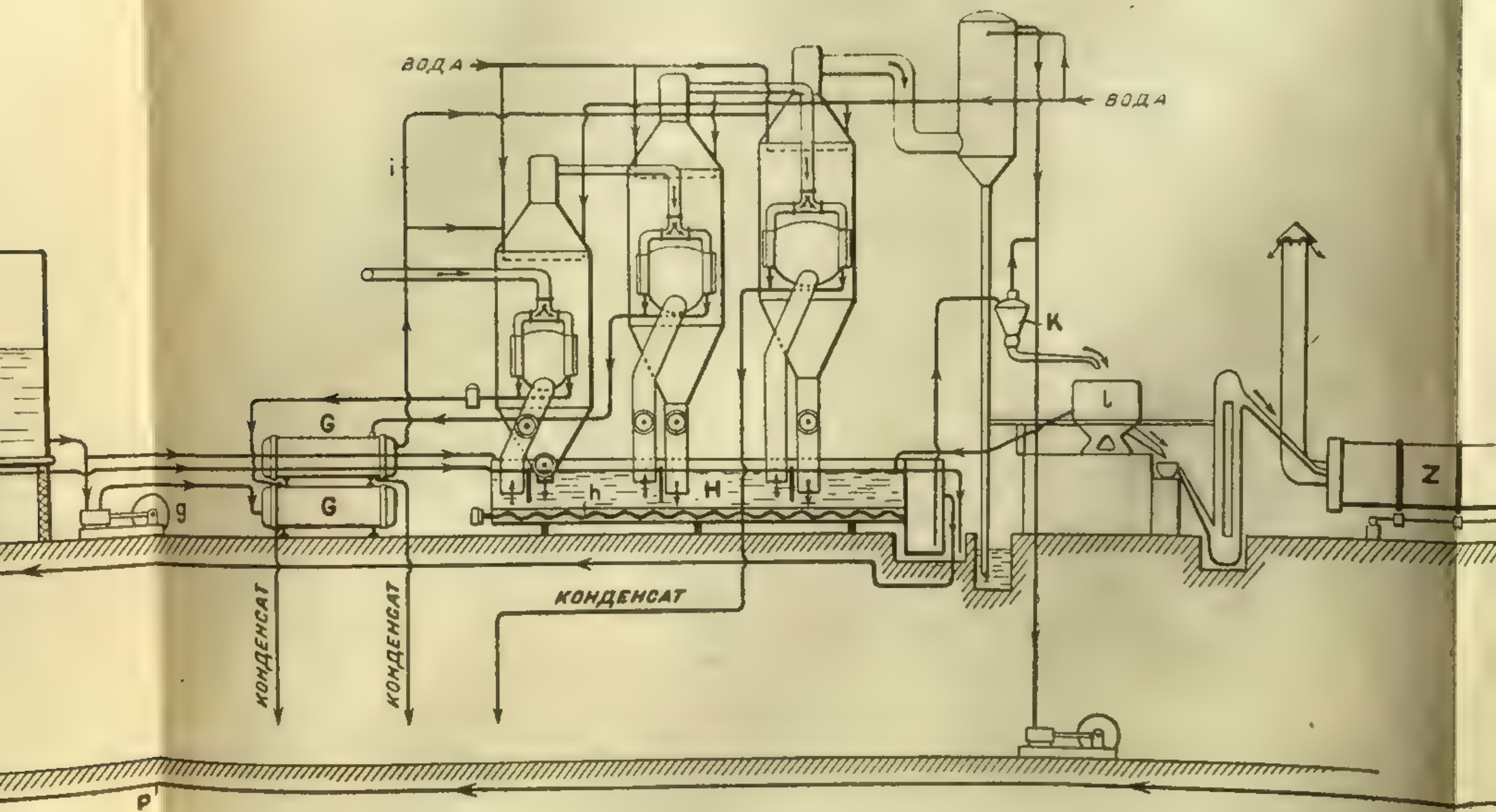


П. М. Лукьянов. Курс химической технологии.

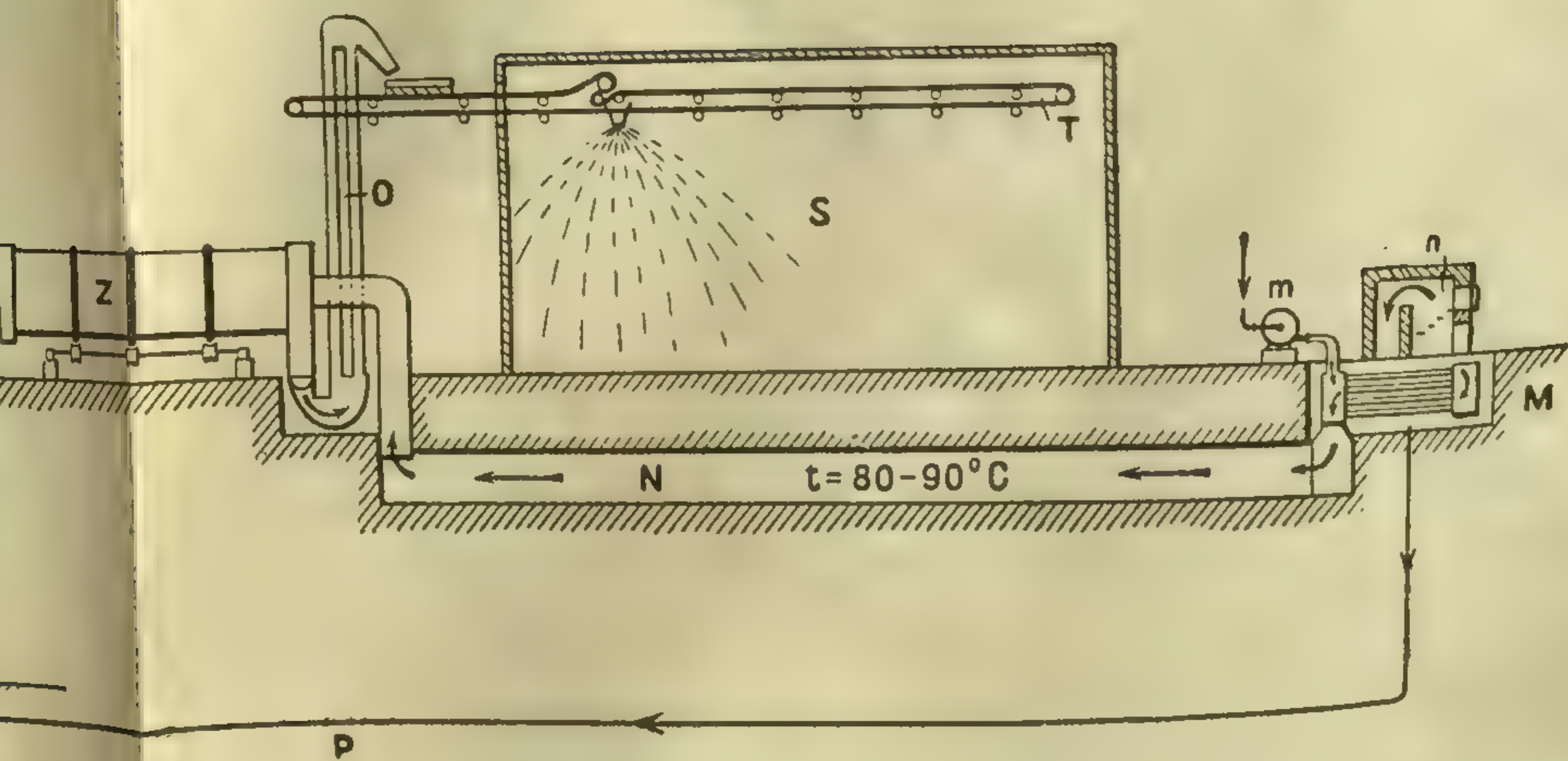
солеваренном заводе у нас на Юге.

Прежде всего мы дадим схему установки для очистки природных рассолов в соединении с вакуум-аппаратами (фиг. 187).

Рассол из буровой скважины поступает в резервуар А, откуда насосом а перекачивается в резервуар В с мешалкой. В этом резервуаре осуществляется первая фаза очищения рассолов (обработка рассолов сульфатом и известковым молоком). Сульфат растворяется



Фиг. 187.



исходящих из-под чрена дымовых газов или же устраивают специальные сушилки, обогреваемые паром. Иногда соль сушат просто на воздухе.

В Германии применяются непрерывно работающие автоматические упарит. и с механическими выгребателями соли, которые выгребают соль в сушилку, нагреваемую теплом отходящих из-под упарочной чашки газов.

Такой механический выгребатель изображен на фиг. 186. Чрен имеет наклонные борта, по которым движется выгребатель. Последний выгребает соль в жолоб, в котором движется механизм для транспорта соли на склад.



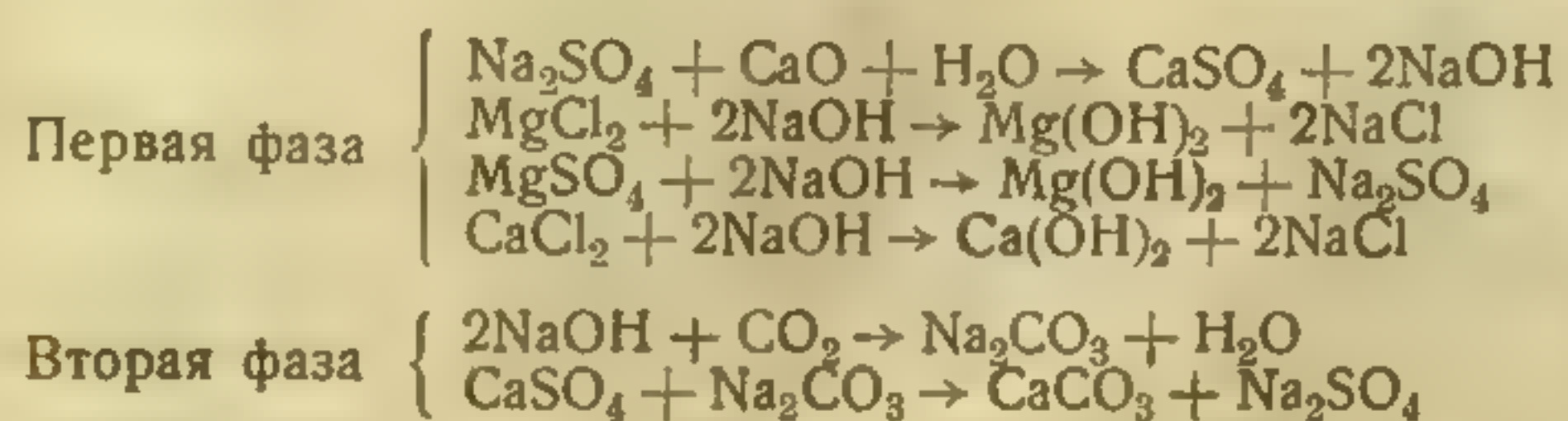
Чистые рассолы нужны не только для получения из них соды путем выпаривания рассолов в вакуум-аппаратах, но и для процесса электролиза.

Очистку природных рассолов осуществляют в две фазы. В первой фазе при одновременном действии Na_2SO_4 и CaO осаждают растворенные примеси.

мые соли магния и кальция. Na_2SO_4 , реагируя с CaO , дает NaOH (и CaSO_4). Едкий натр переводит соли магния в нерастворимый гидрат окиси магния, который выпадает из раствора. Едкий натр с CaCl_2 образует NaCl и Ca(OH)_2 . Последний, реагируя с Na_2SO_4 , дает NaOH , который также осаждает соли магния из растворов поваренной соли. Необходимо, чтобы в растворе был избыток едкого натра.

Вторая фаза — очищение рассолов — состоит в карбонизации рассолов (насыщение углекислотой). При этом оставшийся в рассоле NaOH (образовавшийся в первой фазе) с CO_2 дает Na_2CO_3 . Сода реагирует с гипсом, в результате чего получается CaCO_3 и Na_2SO_4 . Углекислый кальций, будучи нерастворим, выделяется из раствора. Прибавляя небольшие количества соды (как таковой), возможно высадить весь оставшийся гипс.

Таким образом реакции очищения рассолов представляются в следующем виде:



На практике применяют вместо CaO известковое молоко. Чем больше содержат рассолы сернокислого натрия, тем меньше вводят его в рассол в форме искусственного сульфата. Для карбонизации применяют или дымовые газы, которые содержат 10—12% CO_2 , или там, где имеются известкообжигательные печи, применяют углекислоту, выделяющуюся из этих печей (30—35% CO_2).

В первой фазе, которая на практике продолжается около 24 часов, после отстаивания рассолов в последних остаются едкий натр и часть гипса. Осадок содержит Mg(OH)_2 , Ca(OH)_2 и CaSO_4 .

В осадке после проведения второй фазы остается углекислый кальций.

Для упарки очищенных рассолов применяют вакуум-аппараты, в которых кипяtilьные трубки или вынесены или находятся внутри аппаратов. Мы опишем здесь аппараты барометрического типа с выносными кипяtilьными трубками; аппараты применяются на одном солевом заводе у нас на Юге.

Прежде всего мы дадим схему установки для очистки природных рассолов в соединении с вакуум-аппаратами (фиг. 187).

Рассол из буровой скважины поступает в резервуар А, откуда насосом а перекачивается в резервуар В с мешалкой. В этом резервуаре осуществляется первая фаза очищения рассолов (обработка рассолов сульфатом и известковым молоком). Сульфат растворяется

в маленьком резервуаре b с мешалкой и подается в резервуар B насосом c . Для растворения соды служит резервуар b_1 , из которого раствор соды подается в резервуар B насосом c_1 .

После осаждения осадка в резервуаре B , что осуществляется примерно в течение 24 часов, осветленный раствор при помощи насоса a , перекачивают в резервуар D , куда по трубе нагнетается углекислый газ. Последний в форме дымовых газов поступает в насос l , затем в два последовательно расположенных скруббера E, E_1 .

В резервуаре D труба для углекислоты проложена на дне и снабжена рядом отверстий (на чертеже это не показано).

Из резервуара D после отстаивания рассола (через 20 часов) последний насосом f перекачивается в сборный резервуар F , откуда насосом g перекачивается в подогреватели рассола G, G . В эти подогреватели поступает горячая сконденсировавшаяся вода из первого корпуса вакуум-аппарата; за счет тепла этой воды и происходит предварительный подогрев холодного очищенного рассола.

Подогретый рассол по трубе i поступает в трехкорпусную выпарку вакуум-аппаратов, описание которых помещено ниже. Выделившаяся в жолобе H соль вместе с рассолом гонится шнеком h к правой части жолоба, откуда высасывается в коническую монтежу K (вследствие вакуума) и затем отжимается от рассола на центрифуге L . Маточный раствор из центрифуги стекает обратно в жолоб H .

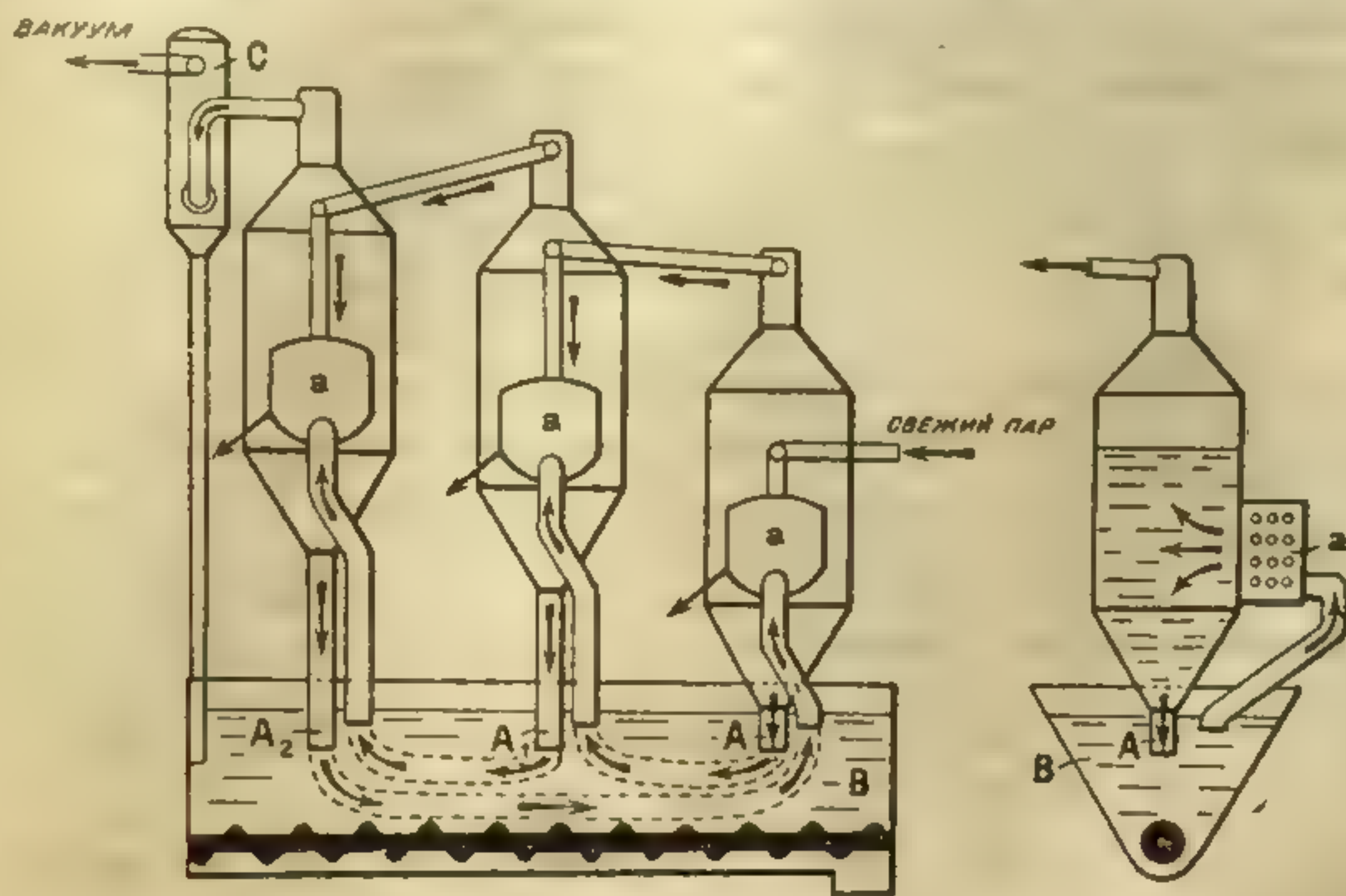
Из центрифуги отжатая сырая соль элеватором подается в сушильный вращающийся барабан Z , где процесс подсушивания производится посредством горячего воздуха. Последний получается в трубчатом калорифере M ; в калорифер воздух нагнетается вентилятором m . Подогрев производится при помощи топки n . Горячий воздух по каналу N поступает в сушильный барабан Z , а дымовые газы, содержащие CO_2 , по трубе $p-p$ насосом l нагнетаются в резервуар D для процесса карбонизации.

Высушенная соль из барабана Z элеватором O подается на бесконечное полотно T в склад S .

Выпарные аппараты барометрического типа схематически изображены на фиг. 188. Изображенная установка состоит из трех вакуум-аппаратов, не имеющих дна. В нижней части аппараты оканчиваются трубами A, A_1, A_2 , которые опущены в корыто B и следовательно погружены в слой рассола. В первом вакуум-аппарате (I) уровень жидкости ниже, чем в третьем (III). Так как аппараты соединены между собой и последний аппарат соединен через конденсатор C с вакуум-насосом, то и разрежение в них различно: оно увеличивается от первого аппарата к третьему. Для первого разрежение составляет 360—410 мм ртутного столба, для второго—580—600 и для третьего—около 680 мм.

Первый аппарат подогревается свежим паром (из паровых котлов или отработанным паром из турбин). Пар, выделяющийся из рассола в первом вакуум-аппарате (так называемый „вторичный пар“), поступает для нагревания рассола во второй аппарат и т. д.

Камеры *a* кипяtilьных труб в аппаратах вынесены. Конденсат, образующийся в этих камерах, поступает в подогреватели для рассола (см. фиг. 187), который подогревается там до 80—90°. Соль выпадает из рассола и падает на дно корыта *B*, откуда удаляется шнеком. Движение рассолов понятно из схемы. Практически при трехкорпусной выпарке 1 кг греющего пара испаряет из рассола 1,7 кг воды,



Фиг. 188.

при двухкорпусной выпарке — всего лишь 1,4 кг воды. На практике вследствие увеличения накладных расходов при увеличении числа вакуум-аппаратов применяют максимум трехкорпусную выпарку.

Для сушки соли за границей применяют сушилки, построенные по принципу механической печи для сжигания серного колчедана Герресгоффа (см. выше — производство серной кислоты). Высушиваемая соль перемещается с полки на полку, причем полки делаются полыми и обогрываются паром.

При изготовлении чистых рассолов, применяемых для электролиза, очистку рассолов осуществляют в железобетонных резервуарах большой емкости. Так как ион SO_4^{--} разрушает графитовые аноды, то рассолы предварительно обрабатывают хлористым барием и осаждают SO_4^{--} в форме сернокислого бария (например $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4$; $\text{CaSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CaCl}_2$). Затем после отстаивания раствор обрабатывают NaOH и CO_2 (можно применять непосредственно соду).

Пермская выварочная соль. В Пермском округе соляные промыслы находятся в Соликамском районе. Наиболее крупные располо-

жены в Усолье, Ленве, Дедюхине и в Березниках. На последнем промысле большое количество соли непосредственно в виде рассолов перерабатывается по аммиачному способу на соду (Na_2CO_3), а также рассолы подвергают электролизу с целью получения хлора и едкого натра. Для последней цели рассолы подвергают очистке, обрабатывая их хлористым барием, затем NaOH и CO_2 .

Соль находится на глубине 100—150 м в виде пластов каменной соли, которая растворяется подземными водами, давая почти концентрированный рассол.

В 1917 году насчитывалось 66 действующих скважин. Пермские варницы давали до 330 000 т соли в год.

Буровые скважины глубиной в 190—202 м давали рассол, содержащий 305 г NaCl в одном л.

Состав рассола Пермского округа дан в следующей таблице (в г):

Из каких скважин взят рассол	В 100 весовых частях рассола определено:							Удельный вес
	Cl	Na	K	SO_4	Ca	Mg	Сухой остаток	
Березники	14,94	7,91	2,12	0,38	0,14	0,13	25,62	1,2032
Ленва	9,81	4,25	2,88	0,38	0,12	0,12	17,62	1,4585
Соликамск	14,44	8,55	1,40	0,45	0,14	0,8	25,06	1,2048

Как видно из таблицы, эти рассолы содержат почти 3% калия (Ленва). Состав пермской соли приведен ниже.

Пермские месторождения поваренной соли в настоящее время, в связи с недавно открытыми калийными месторождениями в районе г. Соликамска и Березниковского завода, приобретают исключительно важное значение.

Калийные соли обнаружены уже на глубине около 90 м. Были найдены сильвинит и карналлит. Мощность сильвинитовых слоев достигает 15 м (подробности см. в третьей части курса „Производство минеральных солей“ — главу „Калий и его соединения“).

Бахмутская (артемовская) и славянская выварочная соль. Соль этих месторождений, описанных выше (см. каменная соль), извлекается или посредством горных разработок, или же с помощью буровых скважин с последующим увариванием полученных рассолов. Добыча выварочной соли достигала 120 000 т в год. В Славянске добывается исключительно выварочная соль, где слой мощностью до 30 м содержит соль, содержащую 98,5% NaCl .

Находящийся в Артемовском районе на берегу Северного Донца завод аммиачной соды (бывш. О-во Любимов, Сольве и К^о) используется для фабрикация последней рассолом, подаваемым из местечка „Карфаген“ по трубопроводу длиною в 37 км.

Месторождение соли „Карфаген“ не имеет поблизости воды, которую вследствие этого подают по трубам из Северного Донца в буровые скважины „Карфагена“; полученный насыщенный соляной рассол по другому трубопроводу нагнетают на содовый завод. Этот трубопровод для рассола, состоящий из труб диаметром в 250 мм, представляет одно из крупнейших сооружений подобного рода в Европе.

Состав рассолов приведен выше (стр. 322).

Сибирская выварочная соль. В Сибири соль вываривают из соляных озер содержащих рассол крепостью от 6 до 19° Вё. Озера расположены в Красноуфимском округе. Промышленное значение имеют Абаканское озеро, Бейское, Красное, Алтайское и др., откуда добывается около 8 000 т соли в год.

Состав и сорта выварочной соли (см. таблицу на 330 стр.). Выварочная соль содержит более примесей, чем самосадочная и каменная соль. Содержание NaCl редко превышает 89 %. Содержание примесей, состоящих из CaSO₄, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, KCl, MgSO₄ и нерастворимых веществ, достигает 3 % и более.

Выварочная соль гигроскопичнее каменной и содержит от 1 до 8 % воды. Часть воды находится в маточном рассоле, заключенном в кристаллах соли; часть — в виде кристаллизационной, связанной с CaSO₄ и MgSO₄, и часть — в виде гигроскопической, если имеются CaCl₂ и MgCl₂. Выварочная соль поступает в продажу в виде мелкой или в виде крупнозернистой соли, обладающей белым, желтоватым или серым цветом.

Морская соль.

Вода морей также является источником для получения поваренной соли. В 100 г морской воды содержится около 3—5 г твердого остатка, в котором около 1—3 г, или, около 50—80%, приходится на долю NaCl. Кроме NaCl, в твердом остатке содержится: MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, KCl, CaCO₃, MgCO₃, в незначительном количестве различные соединения других элементов. Содержание твердого остатка, находящегося в одном кг морской воды, и его состав приведены в следующей таблице:

Наименование морей	Твердого остатка в г	Состав твердого остатка в %						
		NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	KCl	MgBr ₂	CaCO ₃ + MgCO ₃
Немецкое море	21—31	74,82	10,54	5,15	4,72	3,80	0,97	—
Средиземное море	33—39	77,07	8,76	8,34	2,76	2,48	0,49	0,10
Атлантический океан	35—36	76,70	8,47	5,20	4,60	4,00	1,03	—
Балтийское море	15—33	84,70	9,73	4,96	0,13	—	—	0,48
Черное море	15—17	79,39	7,38	8,32	0,60	1,07	1,03	3,21

СОСТАВ ВЫВАРОЧНОЙ СОЛИ В ПРОЦЕНТАХ.

Месторождения	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Нераств. остаток	Влага
Пермская	97,05	Отсутствует или следы	0,19	0,21	0,89	—	0,01	1,25
Бахмутская (сушеная)	97,44	0,28	—	—	0,68	0,21	—	0,81
То же — крупная белая	96,0	—	—	—	0,62	—	0,08	3,10
Славянская белая	98,51	—	следы	0,03	0,50	—	0,22	0,60
„ вакуумная	99,4	0,15	—	—	0,19	0,16	0,05	0,05
Сибирская (Енис. обл.) { Алтайский завод	97,17	—	—	—	0,07	0,39	0,20	0,58
Абаканский	96,04	—	0,14	—	0,58	0,42	0,80	1,51 ¹
Василие-Ивановский	87,64	4,86	0,32	—	0,15	3,75	0,03	1,31
Бейский	76,68—98,37	0,49—10,19	до 0,43	—	0,3—0,54	1,05—5,24	1,0—0,81	1,79—3,86
Варчье озеро	91,72	—	—	—	0,24	3,85	0,70	3,20

¹ Потеря при прокаливании. Соль Абаканского завода содержит еще 0,14% органических веществ.

Из таблицы приведенной на стр. 329, мы видим, что содержание NaCl в твердом остатке, полученном после выпаривания соли, составляет около 74—84%.

Несмотря на колоссальные количества NaCl, заключающегося в морской воде, добывание поваренной соли из воды морей, вследствие наличия других источников соли, не превышает 18% мировой добычи соли.

Добыча соли из морской воды производится испарением из последней воды с помощью солнечного тепла.

Искусственное нагревание невыгодно. Следовательно добыча морской соли производится лишь в странах с теплым климатом. Выделение поваренной соли основано на дробном осаждении NaCl с помощью солнечного тепла. С этой целью на морском берегу сооружают ряд бассейнов небольшой глубины, но значительной площади, в которых происходит испарение воды и выделение соли.

Обычно устраивают несколько бассейнов: в первых осаждаются механические примеси. Затем соляной рассол перепускают в следующий ряд бассейнов, где вследствие испарения воды оседает большая часть CaSO_4 .

В третьем отделении бассейнов оседает поваренная соль, содержащая, в зависимости от состава рассола, от 80 до 97% NaCl. Морская соль в качестве примесей содержит MgSO_4 , CaSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , иногда KCl и др. соли.

Добыча морской соли имеет место в Крыму, где добывается относительно небольшое количество соли из воды Черного моря.

Статистика добычи соли в СССР.

В СССР добывается около 2 000 000 т соли в год. Самое большое количество соли приходится на самосадочную соль, затем на каменную и выварочную соль.

Соотношение добычи самосадочной, каменной и выварочной соли для 1924/25 и 1925/26 гг. дано в следующей таблице:

Происхождение соли	1924/25 г.		1925/26 г.	
	Выработка в т	в %	Выработка в т	в %
Самосадочная соль	574 563	41,7	704 025	44,4
Каменная "	500 523	35,6	553 602	34,9
Выварочная "	299 730	22,7	329 773	20,7

Общая добыча соли за ряд лет дана в следующей таблице (в *т*):

1908 г.	1 879 000	1922/23 г.	1 067 026
1910 г.	2 047 050	1923/24 г.	1 267 000
1913 г.	2 016 557	1924/25 г.	1 363 105
1914 г.	1 939 557	1925/26 г.	1 587 400
1921 г.	721 000	1926/27 г.	2 089 833

Наибольшее количество соли добывается в Днепропетровском округе (артемовская и славянская соль), затем в Астраханской обл. (баскунчакская соль), далее в Пермской обл. и в Крыму; на долю остальных округов (например Харьковского, Енисейского и др.) приходится относительно незначительное количество соли.

На производство соляной кислоты ежегодно расходовалось всего лишь около 3—4 % от всей соли, добываемой в стране. На производство соды и едкого натра — около 3 % и на остальные технические потребности около 18—20 %. Всего в довоенной России на технические нужды расходовалось около 30—32 % или около 600 000 *т* поваренной соли в год. Остальное количество расходовалось на пищевые цели.

Душевое потребление соли в 1925/26 году в СССР составляло 11,6 *кг*. Из этого количества на пищевые цели расходовалось 9,61 *кг* (т.е. 82,8 %) и на технические — 1,99 *кг* (т.е. 17,2 % от общего потребления). Для 1926/27 года душевое потребление составляло 14,8 *кг*, а в настоящее время превышает 16 *кг*, что объясняется не только увеличением потребления соли на пищевые цели, но и развитием отраслей промышленности, потребляющих поваренную соль.

Анализ поваренной соли.

Обычно поваренную соль анализируют на содержание в ней общего количества хлора, перечисленного на NaCl и влагу. Иногда определяют кальций, магний, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , серную кислоту и нерастворимый остаток.

Определение хлора. Хлор определяют объемным путем, титрованием раствора поваренной соли азотнокислым серебром в присутствии K_2CrO_4 — как индикатора: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$.

Когда весь хлор поваренной соли вступит в реакцию с Ag , давая белый осадок AgCl , первая капля AgNO_3 с K_2CrO_4 дает красный осадок Ag_2CrO_4 , что указывает на окончание реакции (см. анализ селитры). Практически анализ ведут следующим образом: 10 г поваренной соли растворяют в колбе емкостью в 500 куб. см, из которой пипеткой берут 25 куб. см и титруют децинормальным раствором AgNO_3 в присутствии K_2CrO_4 до появления слабо окрашенного в красный цвет осадка. 1 куб. см $\frac{1}{10}$ норм. раствора AgNO_3 соответствует 0,0344 г NaCl .

Влагу определяют нагреванием в течение нескольких минут 5 г образца соли в маленьком закрытом тигле, который затем слабо прокаливают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. При определении в соли, кроме гигроскопической воды, химически связанной, прокаливание ведут на обыкновенной газовой горелке.

Сернокислые соли определяют в виде BaSO_4 , действуя на нагретый до кипения, предварительно профильтрованный, раствор соли также кипящим раствором 10 %-ного хлористого бария. Обычно вычисляют SO_3 и переводят его на CaSO_4 и MgSO_4 , если же часть SO_3 остается свободной, то его перечисляют на Na_2SO_4 . Оставшиеся после такого перечисления Mg и Ca перечисляют на MgCl_2 и CaCl_2 .

CaO определяется в виде щавелевокислого [кальция, который прокаливанием переводится в CaO , в виде которого и взвешивается.

Магний определяют в фильтрате, оставшемся после осаждения щавелевокислого кальция в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, для чего применяют фосфорно-натриево-аммониевую соль. Можно хлористый магний извлечь из высушенной соли абсолютным спиртом.

отогнать спирт из фильтрата, содержащего только $MgCl_2$, и оттитровать его азотно-кислым серебром в присутствии K_2CrO_4 , как это делается при анализе поваренной соли на общий Cl . По полученному хлору вычисляют Mg .

Нерастворимый остаток определяют растворением навески поваренной соли в воде, отфильтровывают осадок, промывают его, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Поваренная соль, применяемая у нас для подсолки сливочного масла, согласно утвержденному СТО стандарту, должна быть следующего качества:

- а) Соль должна состоять из мелких кристаллических сrostков; размер сrostков не должен превышать 0,5 мм.
- б) Соль должна иметь чисто белый цвет.
- в) „ не должна иметь никакого запаха.
- г) 5-процентный раствор соли должен быть [чистосоленого вкуса без посторонних привкусов (горьковатости и пр.).
- д) Соль должна содержать NaCl не менее 99⁰/₁₀₀.
- е) „ „ быть свободна от механического загрязнения органическими и неорганическими примесями.
- ж) Соль [должна быть свободна от соединений, обесцвечивающих естественную желтоватую окраску масла (хлорнокислых соединений).
- з) Присутствие органических примесей допускается только в виде следов.
- и) Неорганических примесей допускается не более 1⁰/₁₀₀ в том числе:

влаги не более	0,5%
соединений железа (в пересчете на окись) не более . .	0,005%
„ магния („ „ „ „) „ „ „ . .	0,1%
нерастворимых в воде веществ не более	0,05%

- к) Реакция насыщенного водного раствора должна быть нейтральной! (по лакмусу).

Получение соляной кислоты и сульфата из поваренной соли.

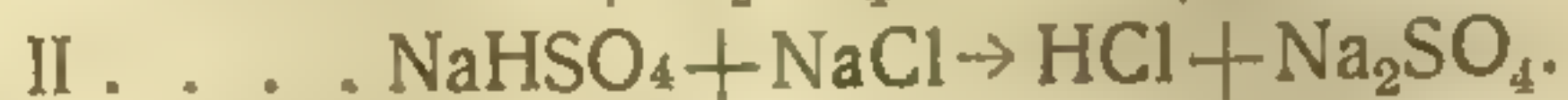
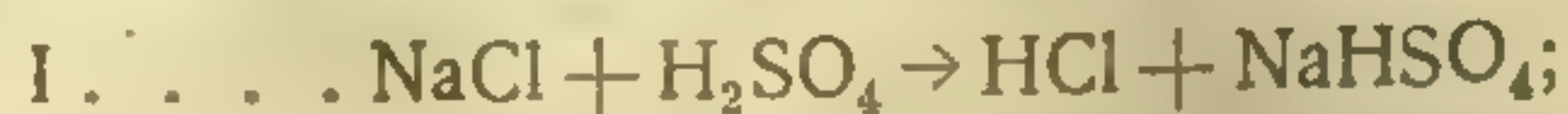
В виду того, что при получении соляной кислоты из поваренной соли попутно получается сульфат (Na_2SO_4), параллельно будет описано и производство последнего.

Соляная кислота представляет собою раствор хлористого водорода (HCl) в воде. Максимально можно растворить до 39 весовых процентов HCl и получить кислоту удельного веса 1,200, что соответствует $18-20^\circ \text{Bé}$, 24°Bé . На практике обычно получают соляную кислоту в $18-20^\circ \text{Bé}$, что соответствует 28—32% HCl .

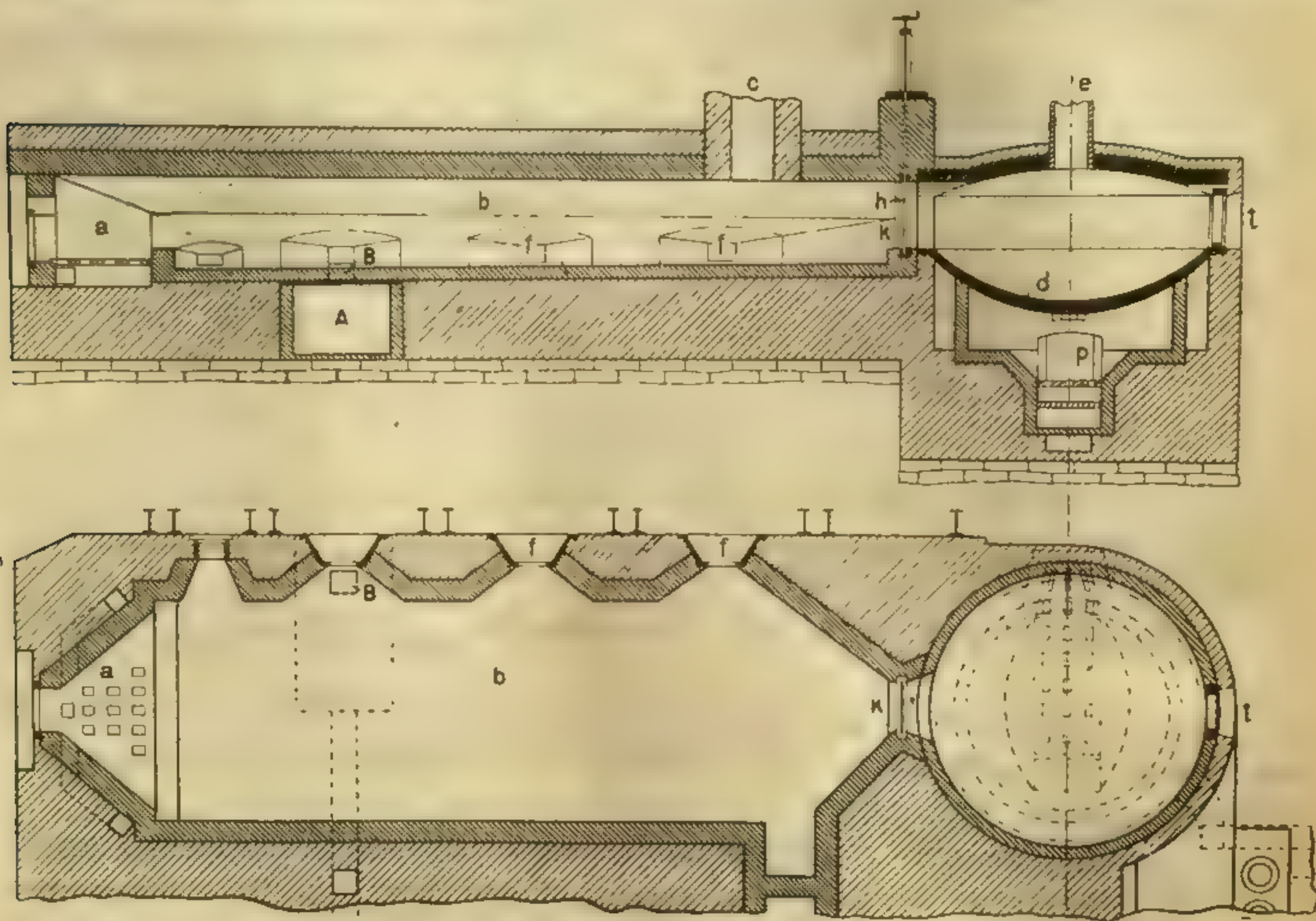
Соляную кислоту в качестве побочного продукта начали получать с 1790 года при фабрикации сульфата, необходимого для осуществления процесса получения соды по способу Леблана (Le Blanc). В первые семьдесят лет HCl просто выпускали в атмосферу и лишь впоследствии стали поглощать его водой, с целью получения соляной кислоты.

Процесс получения соляной кислоты может быть разделен на две фазы: 1) получение газообразного HCl (и одновременно с ним Na_2SO_4) и 2) конденсация хлористого водорода поглощением его водой, с образованием соляной кислоты.

Процесс разложения поваренной соли серной кислотой ведут при нагревании в чугунных чашах и в дальнейшем на плитах, сделанных из кислото- и огнеупорной керамической массы. Сам процесс разложения идет следовательно в две фазы: первая фаза в чаше, вторая требующая более высокой температуры, на плитах; эти две фазы (I и II) могут быть представлены двумя реакциями:



Таким образом в чаше получается бисульфат (NaHSO_4) и выделяется хлористый водород, который поступает в конденсационные установки.



Фиг. 189.

На плитах полученный бисульфат, действуя на вторую молекулу соли, дает сульфат (Na_2SO_4) и HCl , из которого также получают соляную кислоту. Хлористый водород, полученный в первой и во второй фазах реакции, вследствие различного содержания в нем примесей в большинстве случаев улавливают отдельно.

Для производства соляной кислоты и сульфата применяют ручные и механические печи. Как те, так и другие могут быть разделены на муфельные и пламенные печи.

Пламенные сульфатные печи. Пламенная печь изображена на фиг. 189 и состоит из чугунной чаши d , в которую через окно t загружают поваренную соль и

серную кислоту. Под чашей имеется топка *p*. Полученный в первой фазе реакции хлористый водород поступает в конденсационную установку по трубе *e*. Полученный в чаше *d* бисульфат в смеси с оставшейся солью посредством особых длинных лопат перебрасывается через окно *k*, закрываемое шибером *h*, в помещение *b*, в котором происходит вторая фаза реакции: образование сульфата и выделение второй молекулы HCl . Равномерное распределение массы по поду печи совершается через дверцы *f*. Для получения надлежащей температуры, достигающей 700° , пользуются топкой *a*. Полученный во второй фазе реакции HCl , вместе с продуктами горения из топки *a* выходят в трубу *c*, а оттуда в конденсационную установку, где происходит растворение хлористого водорода в воде с образованием соляной кислоты.

Выгрузка полученного сульфата производится в вагонетку, которую вводят в камеру *A*, находящуюся ниже уровня пода печи. В последнем устроено отверстие *B*, через которое сульфат поступает в вагонетку. После того как горячий сульфат несколько остынет, вагонетку выкатывают из камеры *A* и сульфат отправляют на склад.

В пламенной печи в течение суток можно переработать около 7—7,5 *т* поваренной соли при 18 загрузках в сутки. Расход топлива (нефти) составляет около 14% от веса сульфата. Из 1 000 кг поваренной соли получается 1 170 кг сульфата и 1 920 кг соляной кислоты в 18°Bé .

Газы, выходящие из чаши пламенной печи, содержат от 15 до 25% HCl ; с пода пламенного пространства — от 4 до 6% (редко достигая 7%).

На 1 *т* соляной кислоты в 18°Bé в пламенных печах требуется: соли поваренной (считая ее на 100-процентную) 0,48—0,5 *т*; серной кислоты (в моногидрате) 0,46—0,49 *т*; топлива (в 7 000 cal) 0,11—0,14 *т*.

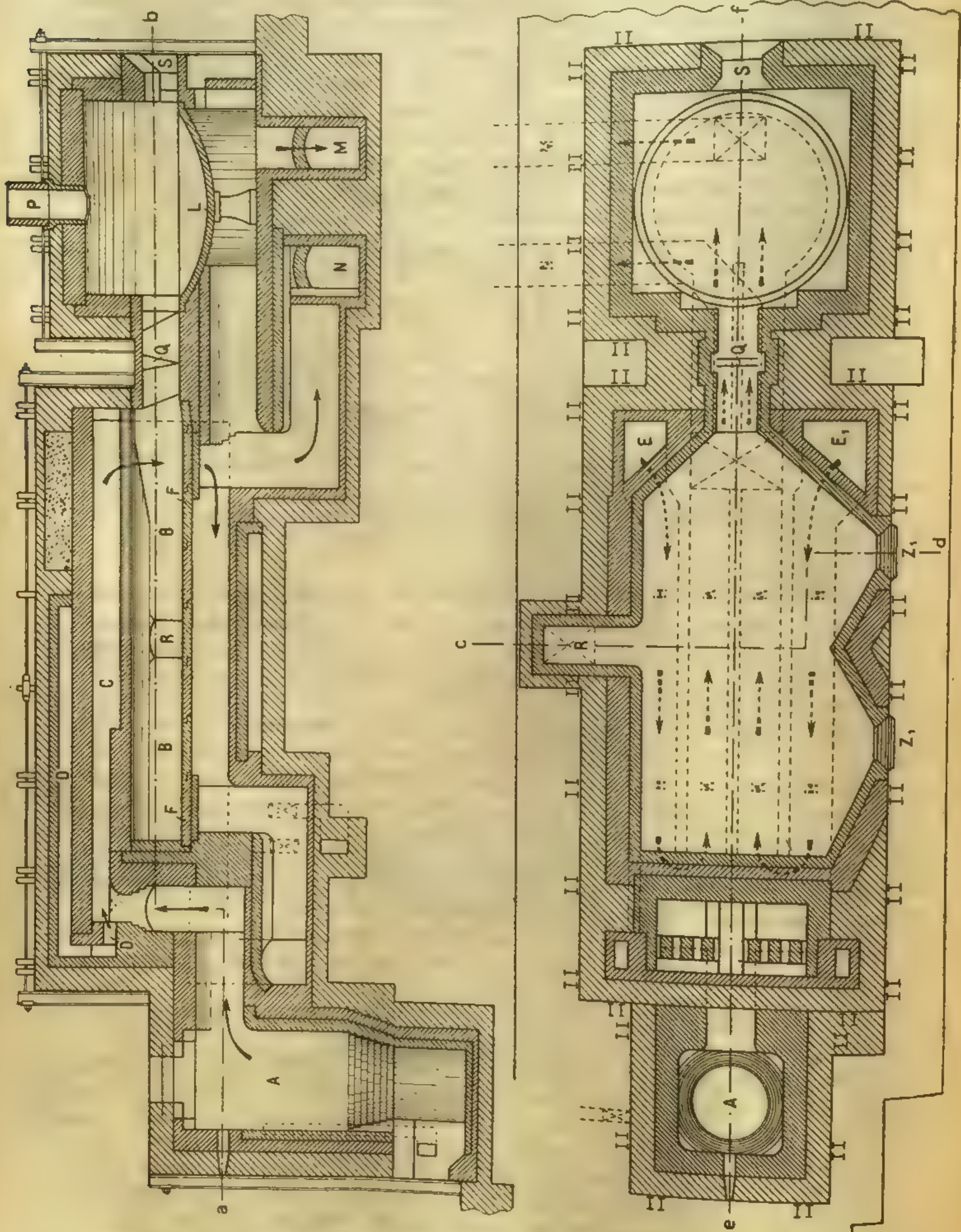
Муфельные сульфатные печи. Недостатком пламенных печей является смешение полученного в печи хлористого водорода с топочными газами, которые, с одной стороны, разбавляют HCl и, с другой — в сильной степени повышают температуру исходящих в конденсационную установку газов. Эти причины в значительной степени затрудняют поглощение HCl , что сопряжено с применением громоздких конденсационных установок. Смешение топочных газов с полученным в печи HCl заставляет применять более ценное топливо (нефть, кокс или очищенный генераторный газ), которое не давало бы смолистых продуктов горения, загрязняющих полученную соляную кислоту. Хлористый водород, полученный в первой фазе реакции — в чаше, не смешивается с продуктами горения. Пламенные сульфатные печи требуют меньше топлива, чем муфельные, обладают большой производительностью и отличаются от муфельных простотой устройства. Однако указанные выше недостатки в большинстве случаев побуждают применять муфельные печи.

На фиг. 190, 191 и 192 изображена муфельная печь в трех разрезах: продольный разрез вертикальной плоскостью; продольный разрез горизонтальной плоскостью через муфель печи и поперечный разрез через муфель.

В левой стороне помещается генератор *A* для получения генераторного газа. На чертеже изображен дровяной генератор Цана (*Zahnp*).

Муфель *B* обогревается как снизу, так и сверху. Генераторный газ поступает в канал *C*, куда из канала *D* поступает подогретый вторичный воздух, необходимый для горения генераторного газа. Этот воздух подогревается за счет тепла, которое образуется в канале *C*. Дальше горячие продукты горения проходят над муфелем и опускаются вниз по двум симметрично расположенным вертикальным каналам *E*, *E*₁. Затем, горячие продукты горения идут под муфелем (под плитой *F*) слева направо по каналам *H*, *H* и в левом конце печи возвращаются обратно и идут по двум средним каналам *K*, *K*. Далее горячие продукты горения направляются под чугунную чашу *L*. Дымовые газы из-под чаши уходят в боров *M*. Кроме борова *M* имеется еще

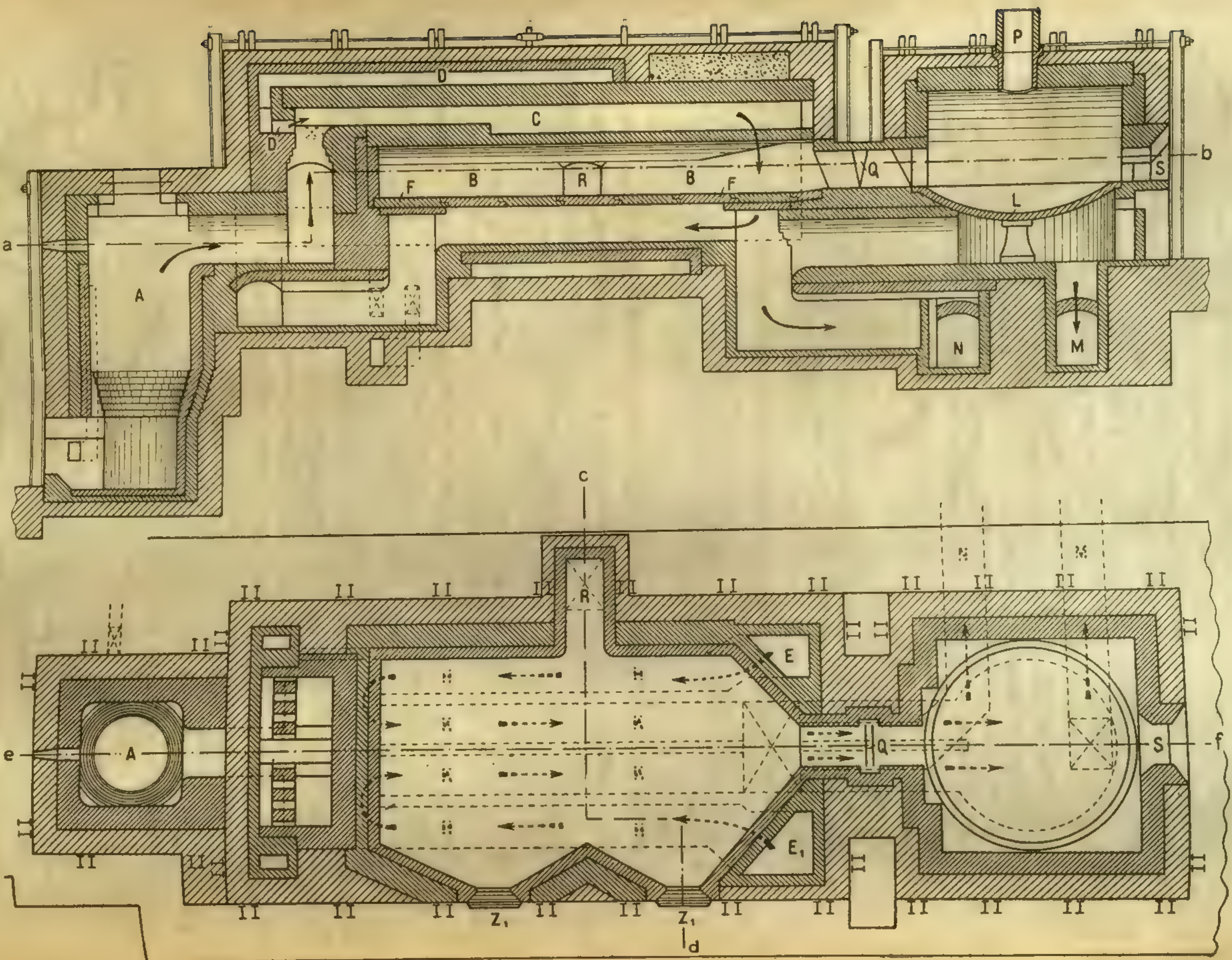
боров *N*, который работает в том случае, когда реакция в чаше уже закончилась и тепла для осуществления реакции в чаше не требуется.



Фиг. 190 и 191.

Образующийся в чаше хлористый водород выводится в конденсационную систему через трубу *P*. Хлористый водород, образующийся в муфеле, выходит через трубу *R*.

боров N, который работает в том случае, когда реакция в чаше уже закончилась и, темпа для осуществления реакции в чаше не требуется.



Фиг. 190 и 191.

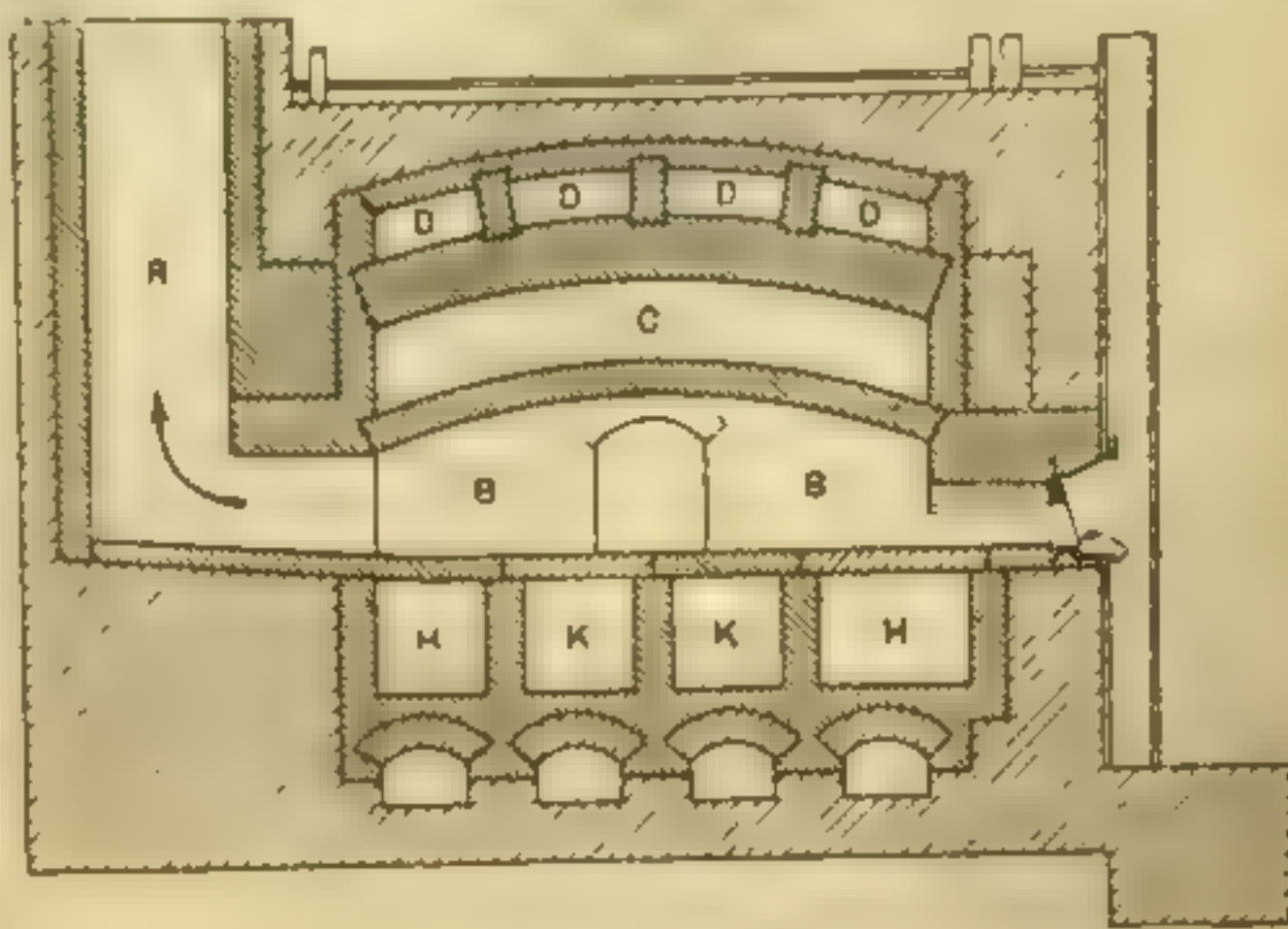
Образующийся в чаше хлористый водород выводится в конденсационную систему через трубу P. Хлористый водород, образующийся в муфеле, выходит через трубу R.

Процесс загрузки соли и серной кислоты, а также перебрасывание бисульфата с чаши на муфель производится так же, как и в пламенной печи (см. ниже). Соль и серная кислота загружаются через дверцу *S*. Выгрузка сульфата производится через дверцы *Z*, *Z*₁.

Для того чтобы хлористый водород, получаемый на чаше и в муфеле, не смешивался, имеется шибер *Q*.

Вместо генераторной топки с успехом можно применить обыкновенную дровяную, угольную или нефтяную топку.

Процесс в печи ведется следующим образом. Предположим, что в чаше совершается первая фаза, а в муфеле — вторая фаза реакции образования HCl . Когда та и другая фазы закончились, образовавшийся в муфеле *B* сульфат выгребают через дверки *Z* и *Z*₁. На освободившуюся плиту муфеля, из чаши *L* посредством особого совка, насаженного на длинную ручку, перекидывают бисульфат с оставшейся солью; эта перекидка осуществляется через окно, закрываемое шибером, разделяющим помещение чаши от муфеля. Перекинутую на под муфеля массу разравнивают через дверки *Z* и *Z*₁, для чего пользуются гребками. Как только чаша освободилась от массы бисульфата и соли, в нее загружают поваренную соль и заливают серную кислоту.



Фиг. 192.

В одной муфельной печи в течение суток можно переработать от 2 до 3 т поваренной соли. Для осуществления процесса пользуются серной кислотой в 60° Bé (78%-ная H_2SO_4).

Загрузка соли и серной кислоты производится от 4 до 9 раз в сутки, т.е. примерно через каждые 3—4 часа, и следовательно, через такой же интервал времени производится выгрузка сульфата и перекидка с чаши на муфель бисульфата.

Образовавшийся в чаше и муфеле хлористый водород выводится отдельно каждый в свою конденсационную систему.

В муфельной печи продукты горения не смешиваются с хлористым водородом, благодаря чему возможно работать на каком угодно топливе и получать более или менее концентрированный, не загрязненный продуктами горения хлористый водород. Получаемый с муфеля хлористый водород имеет более низкую температуру, чем HCl , полученный с пода пламенной печи, что дает возможность применять конденсационные аппараты меньшей емкости.

Расход топлива (каменного угля) составляет около 40% от веса полученного сульфата.

Применяемые в муфельных и пламенных печах чугунные чаши изнашиваются, а иногда, при недоброкачественном чугуне и плохой отливке, лопаются. Нормальный состав чугуна для сульфатных чаш следующий: углерода (всего) 3—3,2% (из этого количества в связанном состоянии 0,8—0,9%); марганца—0,5—1%; кремния—не более 1,3%; серы—не выше 0,04—0,05%; фосфора—не более 0,02%.

Хорошие чаши работают более года (редко до двух лет). В чаше, отлитой из чугуна вышеприведенного состава, можно переработать от

3 000 до 4 000 *т* соли. При содержании серы в чугунае около 0,1%, чаша может переработать всего лишь около 500—800 *т* соли. Как исключение одна чаша может переработать до 6 500 *т*. Такие случаи наблюдались в практике эксплуатации пламенных печей.

Ниже мы приводим данные, касающиеся работы и состава сульфатных чаш (пламенной печи).

Продолжительность работы чаши в месяцах	Число загрузок	Переработано в <i>т</i>		Состав чугуна в %				
		соли	бисульфата	S	Si	P	C	Mn
17,0	7 237	2 932	59	0,06	1,34	0,17	3,01	0,2
13,5	6 850	2 785	34	0,04	0,94	0,43	2,69	0,9
2,5	930	376	—	0,12	2,13	0,41	1,92	0,23

Из этих данных можно сделать вывод, что содержание в чугунае серы свыше 0,1% оказывает вредное влияние на долговечность сульфатных чаш.

Работа на ручных печах требует тяжелого ручного труда и антигигиенична вследствие частого открывания дверок и выхода из печи в атмосферу помещения хлористого водорода, а качество продукта и выхода зависят от умения и внимательности рабочих. Эти причины побуждают применять механические сульфатные печи.

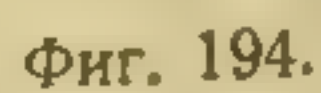
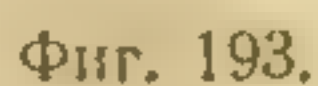
Механические сульфатные печи. В первых механических сульфатных печах разложение поваренной соли серной кислотой производили в чугунной чаше, в центре которой находился вал с насаженными на него гребками¹. Эта чугунная чаша была недолговечна, и в современных механических сульфатных печах чашу делают из керамиковых плит.

Современная механическая печь системы Байера (Bayer), изготовляемая фирмой Лурги, изображена в трех проекциях на фиг. 193, 194 и 195. На фиг. 193 изображен разрез печи вертикальной плоскостью через центр вала по линии *A—B*; на фиг. 194 изображен разрез печи горизонтальной плоскостью по линии *C—D* и на фиг. 195 разрез вертикальной плоскости по линии *E—F*.

В этой печи в отличие от ручных муфельных или пламенных печей процесс получения сульфата и соляной кислоты протекает в одну фазу. Поваренная соль из бункера *a* (на чертеже показана лишь нижняя часть бункера) шнеком *b* подается в канал *c*, откуда соль попадает в керамиковую чашу *K*.

В эту же чашу одновременно по трубе *e* постоянно поступает

¹ Наибольшим распространением пользовалась механическая печь Мангеймских химических фабрик в Германии (Rhenania), которая теперь вытеснена печами системы Байера (см. ниже).



22*

передвигается от центра печи к периферии. Так как чаша *K* снизу подогревается, в ней происходит процесс образования сульфата, который поступает в карман *L* и оттуда во вращающийся барабан *M*. Этот барабан имеет водяную рубашку, которая устроена с целью охлаждения горячего сульфата.

В барабане имеются стальные шары, которые при вращении барабана измельчают сульфат. Последний в форме готового продукта

из канала *N* постоянно поступает в вагонетку.

Образующийся в печи хлористый водород через канал *t*, а затем трубу *p* поступает в конденсационную систему.

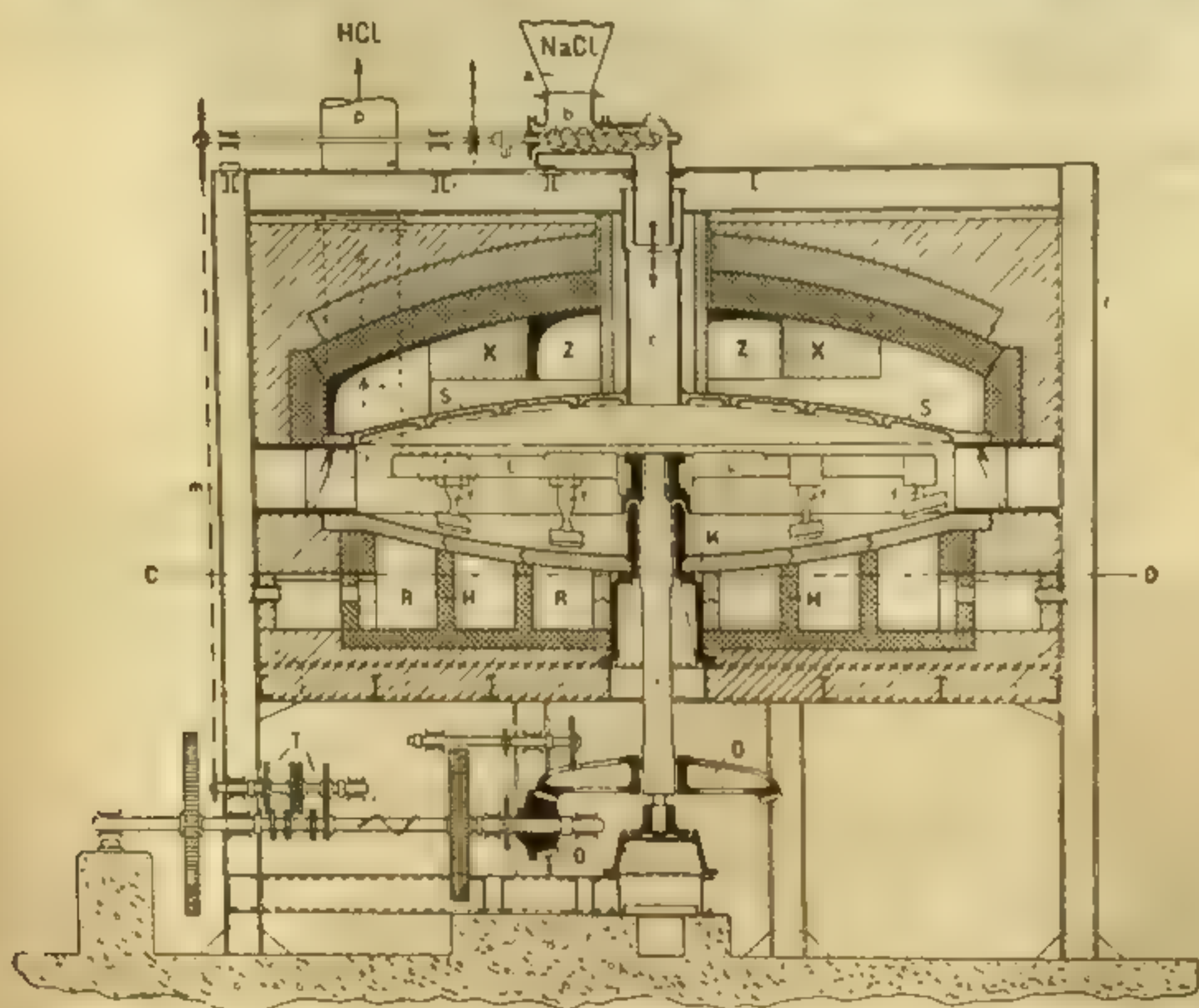
Вращение вала осуществляется системой конических шестерен *O*, *O*. Для приведения в движение всего механизма служит электромотор *P*.

Вращение шнека *b*, питающего печь поваренной солью, происходит от того же мотора через цепь Галля *m*.

Система шестерен *T* дает возможность изменять число оборотов главного вала (*i*) печи. Эта система дает возможность иметь 4 скорости вращения вала. Последний нормально вращается со скоростью одного оборота в минуту. При первой скорости вала печь перерабатывает 210 кг соли, при второй — 250 кг, при третьей — 275 кг и при четвертой — 290 кг соли в час. Соответственно подаче поваренной соли изменяют и подачу в печь серной кислоты. Нормально на 1 т поваренной соли (с 95%-ным NaCl) и с 2—3% влаги расходуют 2,05 т серной кислоты (с 92%-ной H₂SO₄).

Пространство, в котором происходит образование сульфата и хлористого водорода, представляет собою тот же муфель: снизу мы имеем чашу *K*, сложенную из керамиковых фасонных плит, сверху — свод *S* также сложенный из специальных шамотных плит.

Для нагрева муфеля, который имеет диаметр 4 250 мм, применяют генераторный газ, полученный из дров, торфа или каменного угля. Генераторный газ поступает в канал *Z*, куда добавляется вторичный воздух, необходимый для сгорания генераторного газа. Горячие продукты горения газа с температурой около 900—1100° поступают



Фиг. 195.

в пространство X , где идут над сводом S . В правой части печи (см. фиг. 194) продукты горения, имея температуру около $800—900^{\circ}$, опускаются вниз по каналу Q (канал на фиг. 193 показан пунктиром). Таких каналов имеется два. Продукты горения опускаются по этим каналам (см. фиг. 194) и поступают под чашу K . Последняя покоится на перегородках, которые образуют кольцевые каналы, по которым горячие продукты горения идут в двух направлениях, указанных на чертеже стрелками.

В месте h продукты горения соединяются вместе и по каналу $q—q$ поступают в боров V дымовой трубы.

Эти продукты горения имеют температуру около 700° , и тепло их с успехом можно использовать для каких-либо производственных целей.

В течение суток в печи можно переработать до $6,5\text{ т}$ поваренной соли, что даст $7,6\text{ т}$ сульфата и $10,5\text{ т}$ соляной кислоты в 20°Вé . Для приведения в движение вала печи и барабана, в котором происходит охлаждение и измельчение сульфата, требуется мотор в 5 лош. сил.

При указанной выше производительности печи расход воды на охлаждение барабана составляет в сутки 12 куб. м.

Расход топлива (каменного угля) составляет в среднем $25—30\%$ от веса полученного сульфата, в то время как на муфельных ручных печах этот расход достигает 40% .

Выходящие из муфеля печи газы при правильном режиме печей содержат $30—35\%$ HCl .

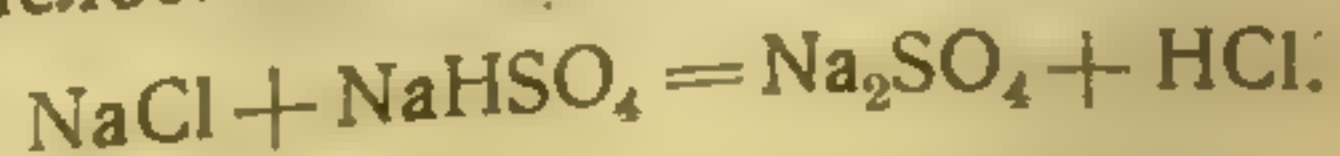
Для сравнения качества сульфата, полученного в ручных и механических печах, мы приведем данные одного из наших заводов, где раньше работали на ручных муфельных печах, а в настоящее время перешли на механические печи Байера:

	Ручные печи	Механические печи
Na_2SO_4	94,48%	96,28%
NaCl	1,57%	0,82%
H_2SO_4	1,33%	1,79%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,43%	0,14%

Для сравнения мы приведем также расходные коэффициенты (на 1 т соляной кислоты в 18°Вé) для ручных и механических печей:

	Ручные печи	Механические печи
Соли 100% -ной	0,55 т	0,47 т
Серной кислоты 100% -ной	0,49 "	0,41 "
Топлива в 7 000 cal	0,25 "	0,20 "

В сульфатных печах поваренную соль можно разлагать вместо серной кислоты бисульфатом (NaHSO_4) — побочным продуктом производства азотной кислоты. Реакция протекает по уравнению:



Процесс работы на бисульфате в механических сульфатных печах ведут следующим образом: измельченный бисульфат тесно перемешивают с поваренной солью и полученную смесь загружают в печь. При применении бисульфата полученный газ содержит около 25% HCl. При работе на бисульфате в одной механической печи можно переработать около 6 т поваренной соли и получить 7 т сульфата и 4 т соляной кислоты в 20° Вё.

Механические печи, работающие на заводе Байера (Fr. Bayer и С^о) в Германии (Лeverкузен) при переработке 5,4, 4,4 и 2,5 т соли в сутки дают при работе:

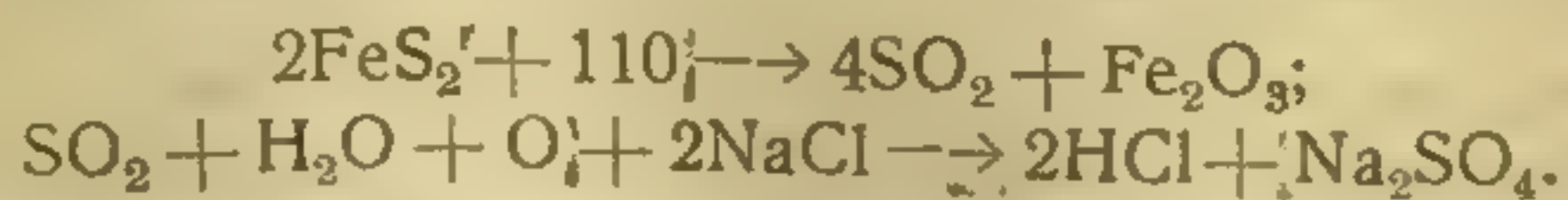
на купоросном масле —	10,8 т	30%	соляной кислоты	и	6,5 т	сульфата
„ 80%-ной серн. кислоте	8,8 „	„	„	„	6,3 „	„
„ бисульфате	5,0 „	„	„	„	7,5 „	„

Существуют сульфатные механические печи, которые работают так же, как и ручные печи — в две фазы: т. е. сперва разложение NaCl ведут до бисульфата, а затем со второй частицей NaCl бисульфат дает Na₂SO₄ и вторую молекулу HCl. Однако такие печи применяются реже.

Существуют не только муфельные механические печи, но и пламенные. Эти печи в пространстве, где происходит образование сульфата и HCl, имеют вал с насаженными на него гребками. В это пространство впускают генераторный газ, который, сгорая, развивает необходимую для реакции температуру.

Продукты горения генераторного газа вместе с образовавшимся хлористым водородом поступают в конденсационную систему. Эта смесь газов содержит лишь около 10—15% HCl, что сопряжено с применением громоздких конденсационных систем, необходимых для поглощения HCl с целью получения соляной кислоты.

Способ Гаргривс-Робинзона. Сульфат и соляная кислота могут быть получены действием смеси сернистого газа, кислорода и водяного пара на поваренную соль. Этот способ, предложенный Гаргривс-Робинзоном (Hargreaves-Robinson), позволяет изготовить соляную кислоту и Na₂SO₄ из поваренной соли и смеси тех элементов, из которых получается серная кислота (SO + O + H₂O). Следовательно способ Гаргривса не требует для своего осуществления серной кислоты: необходимы только поваренная соль и SO₂, который получается из серного колчедана теми же методами, которые применяются в производстве серной кислоты:



По способу Гаргривса-Робинзона поваренную соль применяют в виде брикетов; для этого поваренную соль увлажняют водой

иногда смешивают с соломой с целью получения пористых брикетов), прессуют и подсушивают. Полученные брикеты помещают в ряд последовательно соединенных железных цилиндрических котлов, каждый вместимостью до 50 т, в которые пропускают смесь, состоящую из SO_2 , воздуха и пара, и нагревают цилиндрические котлы до 500° с помощью соответствующих топок. При пропускании газовой смеси через брикеты соблюдают принцип противотока: свежую газовую смесь ($\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$) впускают в котел с наиболее отработанной поваренной солью, и наоборот — газы, бедные SO_2 , пройдя ряд котлов, поступают в последний котел с только что загруженной свежей солью. Из последнего котла газы, содержащие около 10% HCl , с помощью вентилятора нагнетаются в конденсационные установки для поглощения HCl водою с целью получения соляной кислоты.

Процесс разложения соли протекает очень медленно (до 15—20 дней), что сопряжено с постройкой громоздких аппаратов, требующей солидных затрат.

Вследствие этих причин, несмотря на простоту процесса, его гигиеничность, возможность работы без серной кислоты, требующей сооружения свинцовых камер, процесс Гаргривса имеет лишь небольшое применение на западно-европейских заводах, главным образом в Англии.

В Германии по способу Гаргривс-Робинсона работает лишь один завод в Штольберге. В СССР этот способ не эксплуатируется.

Синтетическая соляная кислота.

Смесь хлора с водородом, как известно, на свету соединяется, образуя хлористый водород $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$. Это образование сопровождается взрывом. Применяя катализаторы, можно получить спокойное соединение хлора с водородом.

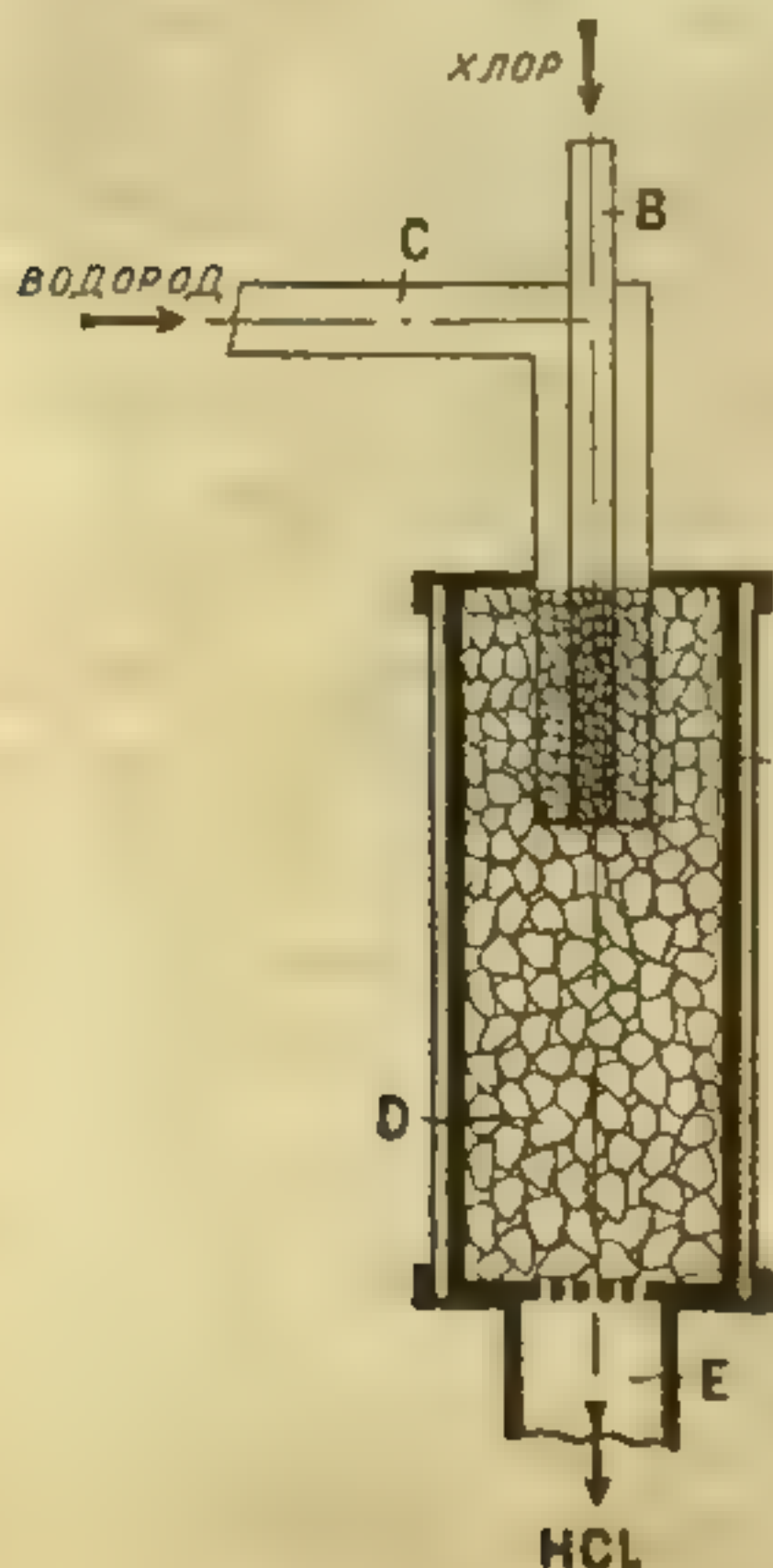
Для получения HCl синтезом из элементов в настоящее время с успехом применяют и другой метод, который дает возможность вести работу без катализатора. По этому методу сжигают водород и хлор, которые образуют HCl в форме тумана. Обычно работают с незначительным избытком водорода (до 4%), что дает возможность получить хлористый водород, свободный от хлора.

Устройство аппарата для получения синтетического HCl не сложно. Аппарат представляет собою камеру, в которую вставлены две трубы: одна — подающая водород и другая — для хлора. Концы этих труб в камере находятся друг подле друга. У места выхода хлора и водорода в камере постоянно горит водород, который подается по третьей трубе.

Таким образом эта водородная горелка воспламеняет смесь хлора и водорода, которая, сгорая без взрыва, образует газообразный HCl .

Камеру, в которой происходит горение хлора и водорода, делают очень узкой или наполняют ее какой-либо огнеупорной насадкой в форме кусков. Полученные благодаря насадке узкие каналы устраняют возможность взрыва.

Пламя направляют вниз. В нижней же части камера наполнена катализатором, который способствует соединению H с хлором; это делается на случай, если соединение хлора с водородом у водородной горелки почему-либо не произошло.



Фиг. 196.

Из реакционной камеры выходят газы, содержащие почти 100% HCl , что в значительной степени облегчает получение из них крепкой соляной кислоты.

Нередко применяют сжигательные камеры, наполненные контактным материалом. В качестве последнего применяют графит, кремнекислоту, кокс, огнеупорную глину и некоторые вещества.

Аппарат с контактной массой представлен на фиг. 196. Кварцевая труба A целиком заполнена контактным материалом D . Хлор в аппарат поступает по трубе B , а водород — по трубе C . Полученный в аппарате хлористый водород по трубе E направляют в конденсационную систему.

Перед пуском аппарат снаружи подогревают до температуры 600° . Как только реакция началась, так подогревание прекращают, и реакция идет сама собой. При нормальной работе температура в аппарате варьирует в пределах от 600 до 900° .

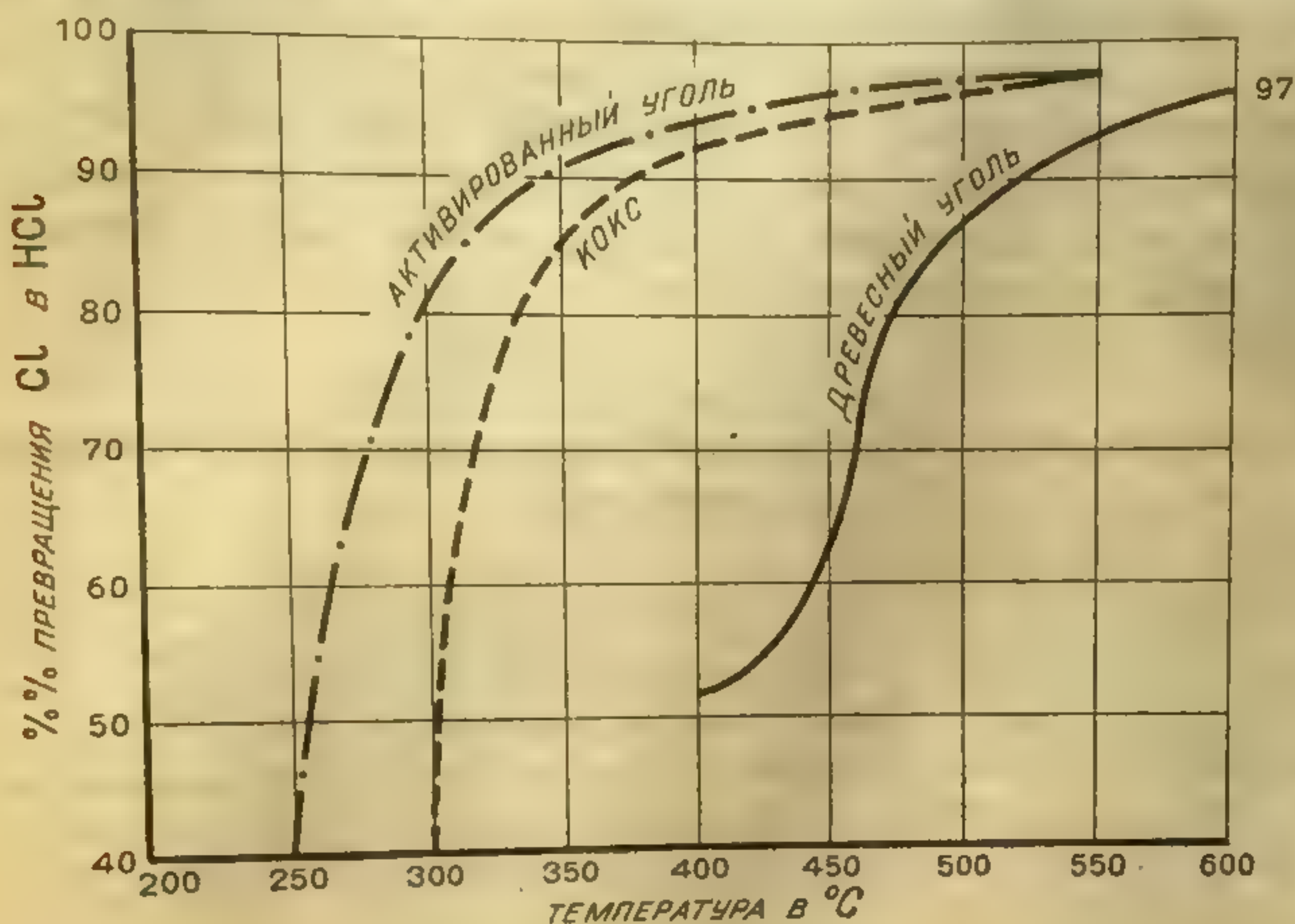
Способ синтетического получения HCl в большом масштабе эксплуатируется в Америке¹, где производство хлора из поваренной соли (в форме рассолов) достигло громадных размеров. В Америке эксплуатация в крупном масштабе способа электролиза поваренной соли прежде всего вызвана крупной потребностью в едком натре. Получаемый при этом хлор и водород являются побочными продуктами. Водород частично утилизируют для гидрогенизации жиров, и лишь некоторые немногие заводы применяют его для фабрикации синтетического аммиака.

Полная утилизация хлора оказалась более трудной. Большое количество его применяется для целей беления (в форме сжиженного

¹ Синтетическую соляную кислоту получают и в западно-европейских странах но в меньших количествах. В СССР этот метод пока еще не применяется.

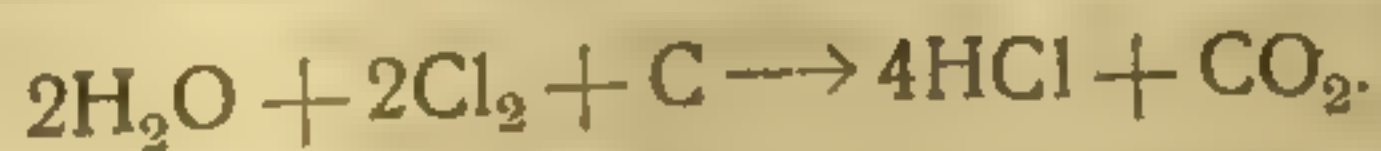
хлора и хлорной извести) и для хлорирования органических соединений. Все же в Америке оказались излишки хлора, которые и вызвали необходимость в переработке его на соляную кислоту.

Возможность выгодной утилизации водорода побудила разработать способ получения HCl без применения водорода. Этот метод оказался выгодным и в настоящее время применяется на некоторых заводах за границей. Способ этот состоит в следующем. Если через



Фиг. 197.

раскаленный уголь (или кокс) пропускать хлор и водяной пар, то происходит образование HCl и CO_2 :



Так как CO_2 почти не растворяется в воде (при 20° в 1 куб. м воды растворяется 0,878 куб. м CO_2), то пропусканием полученной смеси газов через воду получается соляная кислота (при 20° в одном куб. м воды растворяется 442 куб. м хлористого водорода).

Если смесь хлора с водяным паром пропускать при 600° через камеры, наполненные древесным углем, то превращение хлора происходит почти полностью. При понижении температуры выход уменьшается.

При применении кокса реакция протекает уже при 450° , а в случае применения активированного угля — при 400° . На диаграмме (фиг. 197) даны кривые образования HCl при применении древесного угля, кокса и активированного угля.

Часть хлора поглощается углем (от 2 до 6% всего хлора); этот хлор невозможно удалить водяным паром.

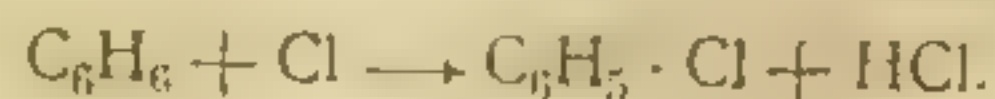
Прибавление FeO (активатор) способствует ускорению реакции. На практике обычно применяют древесный уголь, который периодически загружают в цилиндрический генератор, а снизу через раскаленный уголь пропускают смесь хлора с водяным паром. Исходящие из генератора газы содержат около 70% HCl и около 18% CO₂.

Описанный способ эксплуатируется в Америке и Италии. Применяемый в этом способе электролитический хлор дает полную возможность получения чистой соляной кислоты. В отличие от кислоты, полученной действием серной кислоты на поваренную соль, синтетическая соляная кислота не содержит As, H₂SO₄, Fe₂O₃ и другие примеси, за исключением хлора; последний, при несоблюдении ряда условий, целиком не превращается в HCl и, попадая в конденсационную систему, загрязняет соляную кислоту.

Получение соляной кислоты при хлорировании органических соединений.

Этот способ не имеет самостоятельного значения в промышленности. Тем не менее в связи с развитием производства полупродуктов красочного производства и красок, а также и взрывчатых веществ количество получаемой в качестве побочного продукта соляной кислоты относительно значительно.

При хлорировании толуола, бензола и некоторых других органических соединений образуется газообразный HCl, который поглощают водой, получая соляную кислоту. Например при хлорировании бензола мы получаем хлорбензол и HCl:



Поглощая HCl водой, получают соляную кислоту, не содержащую серной кислоты и других неорганических примесей.

В Америке значительные количества весьма чистой соляной кислоты получают при синтетическом производстве амил-ацетата из газоллина.

Утилизация выделяющегося при хлорировании органических веществ хлористого водорода имеет место и у нас. Мы получаем при этом в год около 1000 т соляной кислоты.

Конденсирование хлористого водорода.

Полученный тем или иным способом хлористый водород поглощается водой с целью получения соляной кислоты. На практике стремятся получить по возможности крепкую соляную кислоту, содержащую не менее 30% HCl. Кроме того стремятся получить кислоту, содержащую минимальный процент примесей. Газы, выходящие из чаши и из муфеля (или полученные с пода при применении пламенных печей), и наконец полученные синтезом из элементов, отличаются своим составом, содержат различное количество примесей и при выходе в конденсационную систему имеют различную температуру.

При применении механических печей и аппаратов для изготовления синтетической соляной кислоты мы имеем одну струю газа (хлопчатого водорода), а поэтому и одну конденсационную установку.

Температура газов, выходящих из чаши, значительно ниже температуры газов, полученных с муфеля (или с пода пламенных печей). Кроме того газы с чаши содержат больший процент HCl , чем газы с муфеля или с пода пламенной печи. Более концентрированный газ, выходящий с чаши, и его более низкая температура позволяют применять конденсационные установки меньшего объема, чем для газа, выходящего из муфеля или с пода пламенной печи.

Что касается механических печей и в особенности аппаратов для получения синтетического хлористого водорода, то там вследствие высокой концентрации полученного хлористого водорода применяют компактные конденсационные установки относительно малого объема.

Хлористый водород достаточно хорошо поглощается водой. Однако поглощение HCl с повышением температуры сильно падает, что видно из следующих данных: один литр воды при 0° поглощает 0,506 куб. м хлористого водорода (при нормальном давлении), при 20° — 0,442 куб. м, при 30° — 0,411 куб. м и при 60° — только 0,338 куб. м.

Принимая во внимание выделение тепла при растворении HCl в воде, процесс поглощения HCl водою ведут при охлаждении, для чего пользуются поглотительными сосудами большой емкости, с большой поверхностью охлаждения. Сосуды охлаждают водой или же реже просто атмосферным воздухом.

Аппараты для поглощения конструируют с расчетом получить большую поверхность соприкосновения HCl с водой. В большинстве случаев хлористый водород пропускают над водой и лишь в конце поглотительной системы устанавливают башни, насаженные кислотоупорными цилиндриками или шарами, орошаемые водой. Снизу впускают газы, содержащие HCl .

В последнее время конструируют для абсорбции ГСГ водородобашенные системы, которые работают по принципу башенных абсорберов с насадкой, применяемых в контактных системах (Маннгеймской и Геррестгофф-Байера). Также находят применение соды (абсорберы), в которых газ пробулькивается через поглощающую воду.

На крепость получаемой в конденсате кислоты громадное влияние оказывает концентрация газа. При боль-

шом содержании в газах HCl наиболее легко получить концентрированную соляную кислоту, и наоборот — бедные хлористым водородом газы дают низкопроцентную соляную кислоту. Наиболее концентрированный газ получается из механических печей; содержание HCl в газах указанных печей достигает 40 об. процентов, что дает возможность легко получить соляную кислоту в 22°Bé (35,4% HCl).

Весьма концентрированные газы получают при эксплуатации аппаратов для получения синтетического хлористого водорода (до 90°HCl) и при получении HCl из хлора, паров воды и угля. В последнем случае концентрация HCl достигает 70% и даже выше.

Газы, выходящие из чаши ручных печей, как было сказано выше, содержат больший процент HCl , чем газы, выделяющиеся с муфеля и, тем более, с пода пламенной печи. Из чаши получается газ, содержащий от 15 до 25% HCl , из муфеля — около 10%, а с пода пламенной печи, вследствие разжижения газов продуктами горения топлива, содержание HCl редко превышает 7 об. процентов при среднем содержании в 4—5% HCl . Такая концентрация газа все же дает возможность получить соляную кислоту, содержащую 28% HCl (около 18°Bé), вообще же в практике производства соляной кислоты получают кислоту от 18 до 22°Bé .

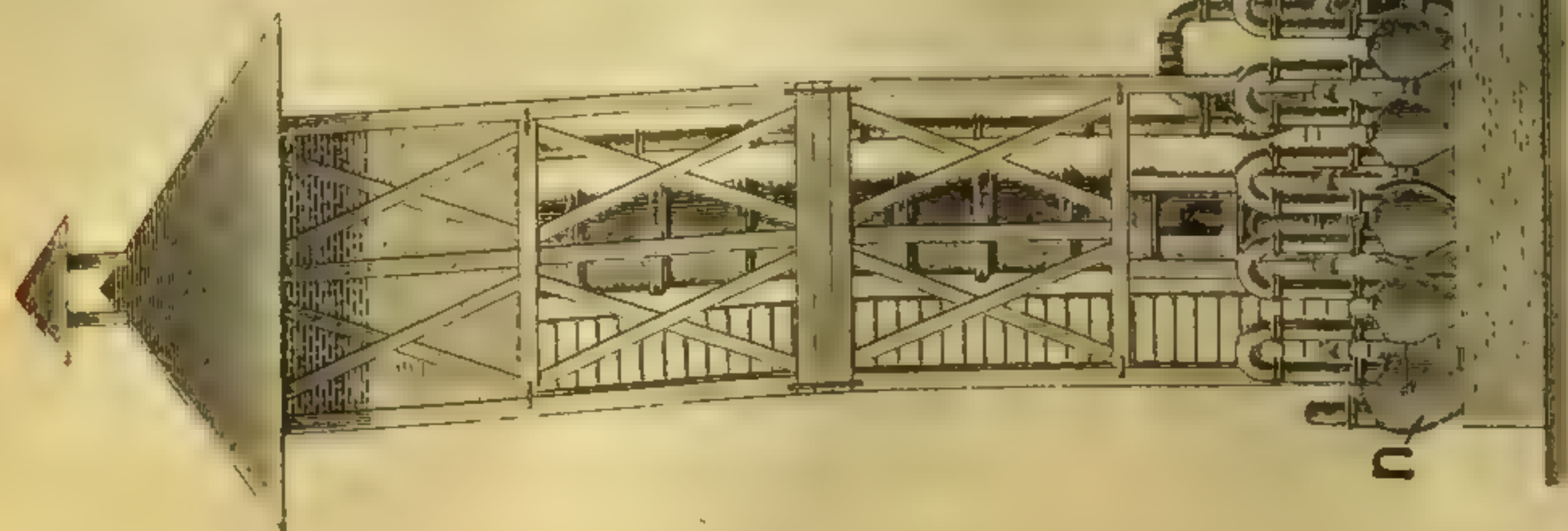
Конденсационная установка для муфельной сульфатной печи изображена на фиг. 198. Горячий газ из муфеля *a*, имея температуру $300\text{—}350^\circ$, выходит по вертикальной кирпичной трубе *b* в наклонную трубу *c* из песчаниковых плит или же из плит, вытесанных из застывшей лавы. Плиты перед применением их для монтажа труб провариваются в смоле, что в значительной степени предохраняет их от разрушающего действия соляной кислоты. Далее газы направляются в чугунные трубы, откуда поступают в нижнюю часть квадратной башни *e*, сделанной из песчаниковых плит или же из плит из лавы. Башня наполнена кислотоупорными плитками или же цилиндриками и сверху слабо орошается водой с целью как охлаждения газа, так и его очистки от примесей. Газы выходят из верхней части башни *e* и поступают в два параллельно расположенные ряда баллонов *n—n*, сделанных из кислотоупорного (керамического) материала. Баллоны соединены между собою высокими керамиковыми трубами *s* и имеют небольшой уклон в сторону печи.

Два баллона отдельно изображены на фиг. 199. Каждый баллон емкостью около 0,4 куб. м снабжен двумя горловинами, которые служат для соединения баллонов между собою посредством труб *b*, *b* и колена *e*. Газ проходит по этим трубам, а в баллонах движется над слоем кислоты (или воды), поглощающей HCl . Поглощающая HCl кислота (или вода — в начале процесса) поступает в отверстие *d* баллона *A* и выходит из него через трубку *c*, доходящую до дна баллона,

другой — сосед
и соединены ст
помощью резин
кислоты в балл
кислота при пос
она переливает
ных трубок в с
получения наиб
слоты при пог
принцип проти
встречу движу
чему слабая к
сительно небол
чает слабый г
сительно неб
наоборот — кр
реливаясь по н
чает наиболее
Поглощение
водорода со
вследствие п
вления газов
соляной кисл
Из посл
пают в ниж
ной из отде
ров башни
керамиковы
риками, све
ходящие из
держат H
слабая сол
пает в бал
поглощени

в другой — соседний баллон В. Отростки соединены стеклянной трубкой (с помощью резиновых пробок). Уровень кислоты в баллонах постоянен, так как кислота при поступлении из одного баллона переливается посредством указанных трубок в соседний баллон. С целью получения наиболее крепкой соляной кислоты при поглощении HCl соблюдают принцип противотока: газ пускают навстречу движущейся кислоте, благодаря чему слабая кислота, содержащая относительно небольшой процент HCl , встречает слабый газ, т. е. содержащий относительно небольшой процент HCl , и наоборот — крепкая соляная кислота, переливаясь по направлению к печи, встречает наиболее концентрированный газ. Поглощение в этих баллонах хлористого водорода совершается вследствие поверхностного соприкосновения газов с движущейся навстречу им соляной кислотой.

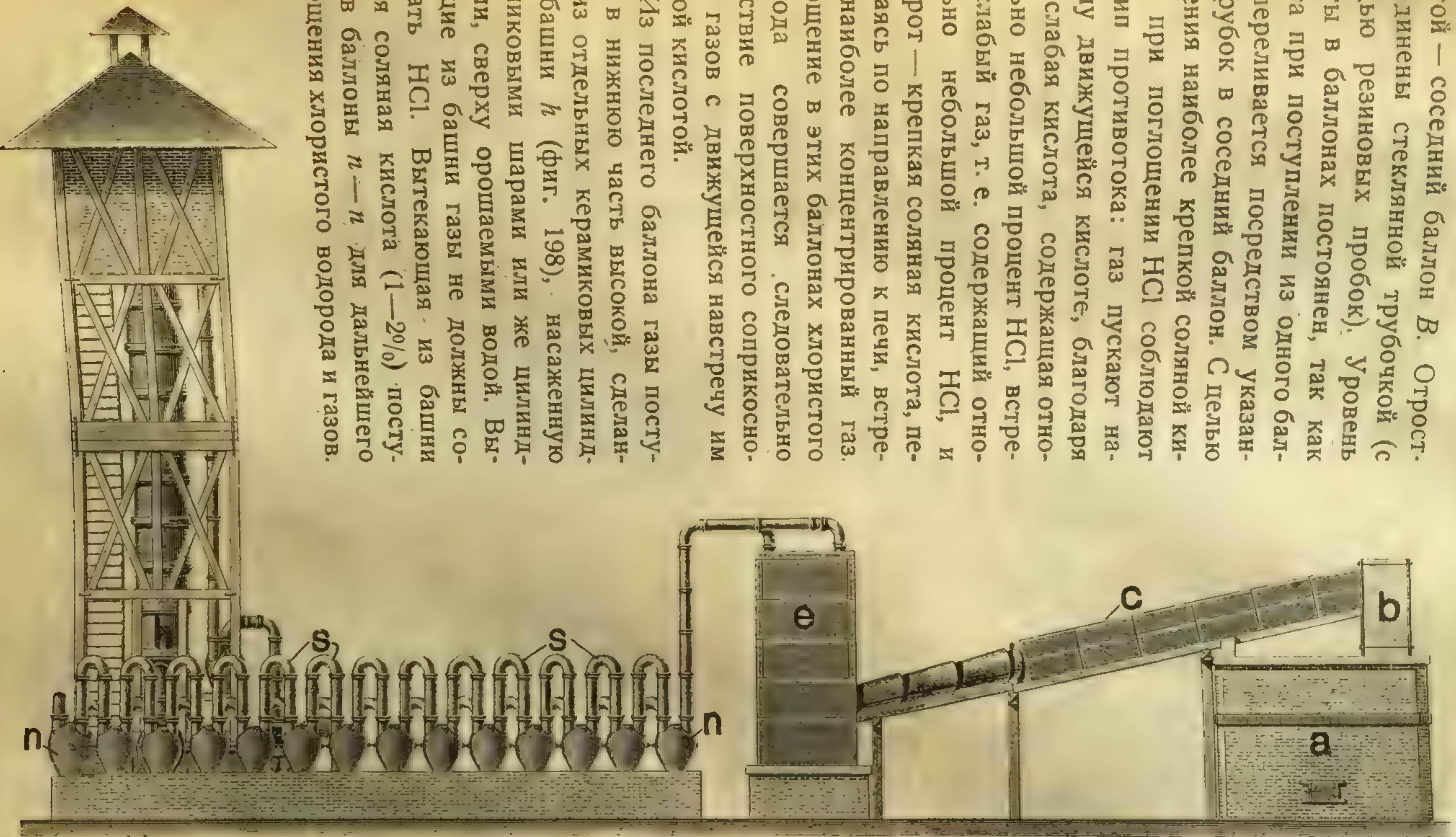
Из последнего баллона газы поступают в нижнюю часть высокой, сделанной из отдельных керамических цилиндров башни *h* (фиг. 198), насаженную керамическими шарами или же цилиндриками, сверху орошаемыми водой. Выходящие из башни газы не должны содержать HCl . Вытекающая из башни слабая соляная кислота (1—2%) поступает в баллоны *n—n* для дальнейшего поглощения хлористого водорода и газов.



Фиг. 198.

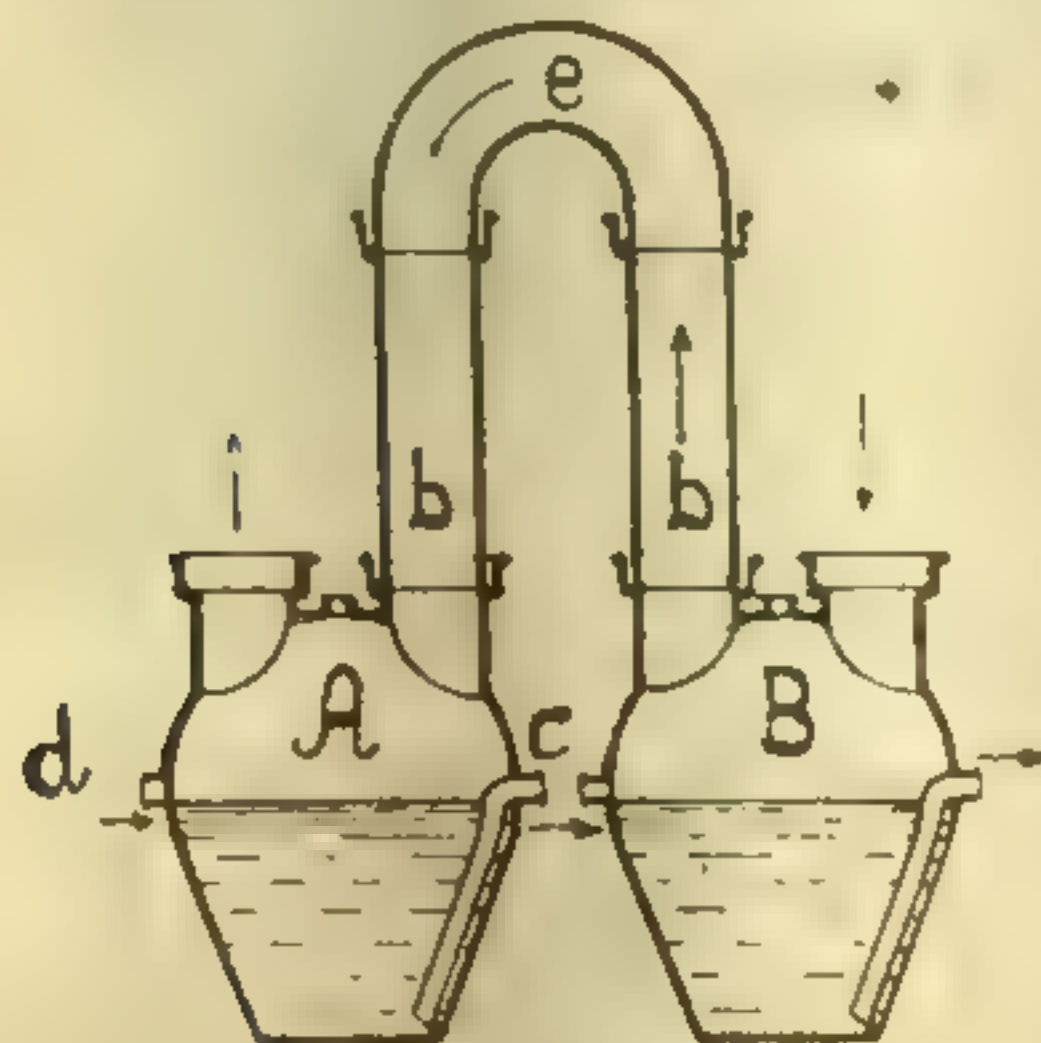
в другой — соседний баллон В. Отростки соединены стеклянной трубкой (с помощью резиновых пробок). Уровень кислоты в баллонах постоянен, так как кислота при поступлении из одного баллона переливается посредством указанных трубок в соседний баллон. С целью получения наиболее крепкой соляной кислоты при поглощении HCl соблюдают принцип противотока: газ пускают навстречу движущейся кислоте, благодаря чему слабая кислота, содержащая относительно небольшой процент HCl , встречает слабый газ, т. е. содержащий относительно небольшой процент HCl , и наоборот — крепкая соляная кислота, переливаясь по направлению к печи, встречает наиболее концентрированный газ. Поглощение в этих баллонах хлористого водорода совершается следовательно вследствие поверхностного соприкосновения газов с движущейся навстречу им соляной кислотой.

Из последнего баллона газы поступают в нижнюю часть высокой, сделанной из отдельных керамиковых цилиндров башни *h* (фиг. 198), насаженную керамиковыми шарами или же цилиндриками, сверху орошаемыми водой. Выходящие из башни газы не должны содержать HCl . Вытекающая из башни слабая соляная кислота (1—2%) поступает в баллоны *n* — *n* для дальнейшего поглощения хлористого водорода и газов.



Фиг. 198.

В конденсационной системе для газов, выходящих из чаши, получается соляной кислоты в два раза больше, чем в конденсационной системе для газов, выходящих из муфеля или из пламенного пространства пламенной печи.

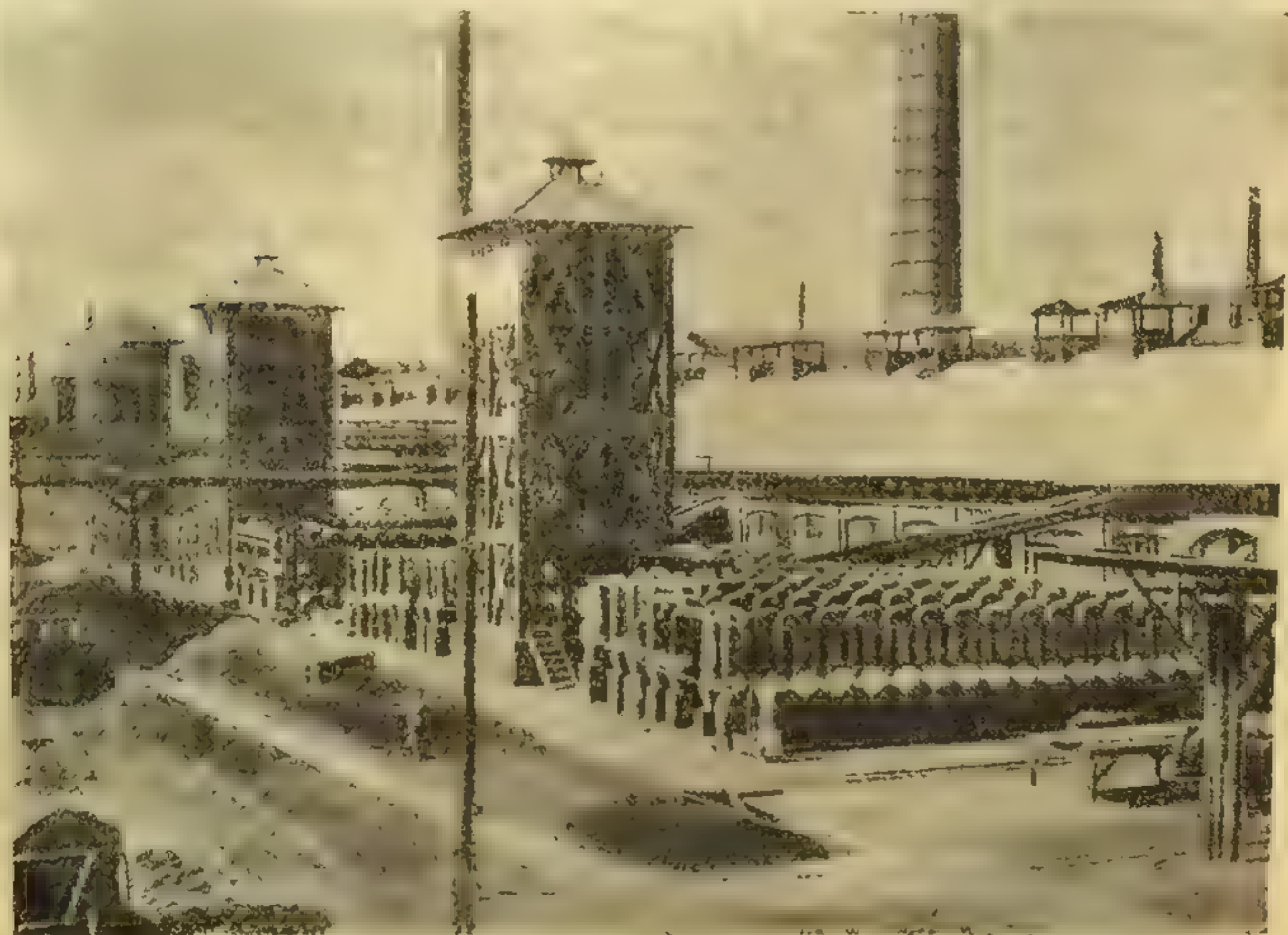


Фиг. 199.

Кислота, полученная конденсацией газа с чаши, содержит меньший процент H_2SO_4 , чем кислота, полученная в конденсационной установке для газов с муфеля. Кислота с чаши чище в смысле содержания в ней окисей Al, Fe и других примесей. Однако чашечная кислота содержит больший процент As и Se.

В странах с умеренным климатом конденсационные установки сооружают под открытым небом. Такая установка изображена на фиг. 200.

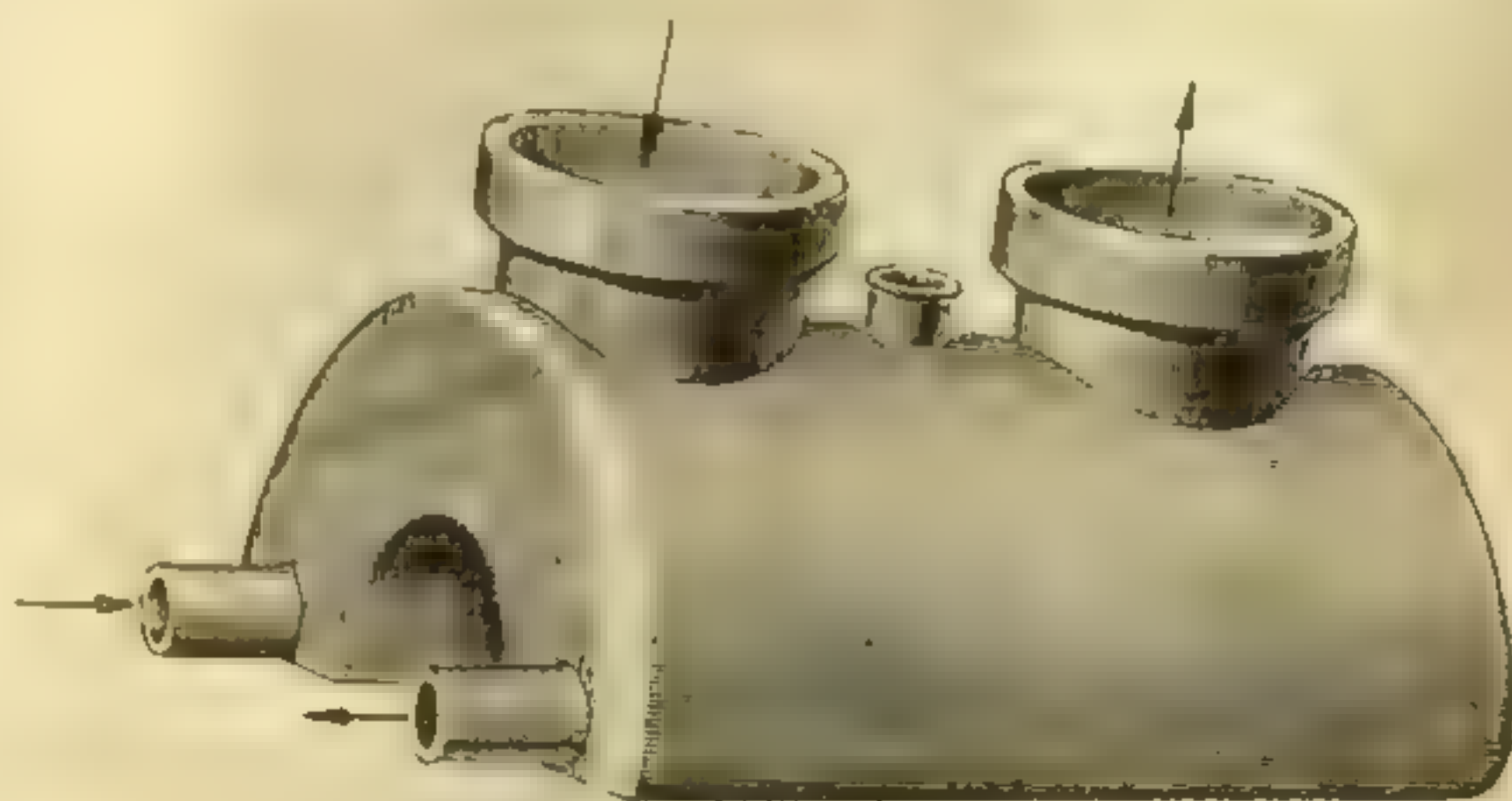
С целью интенсивного поглощения HCl вместо вышеописанных баллонов применяют абсорберы, предложенные Целлариусом



Фиг. 200.

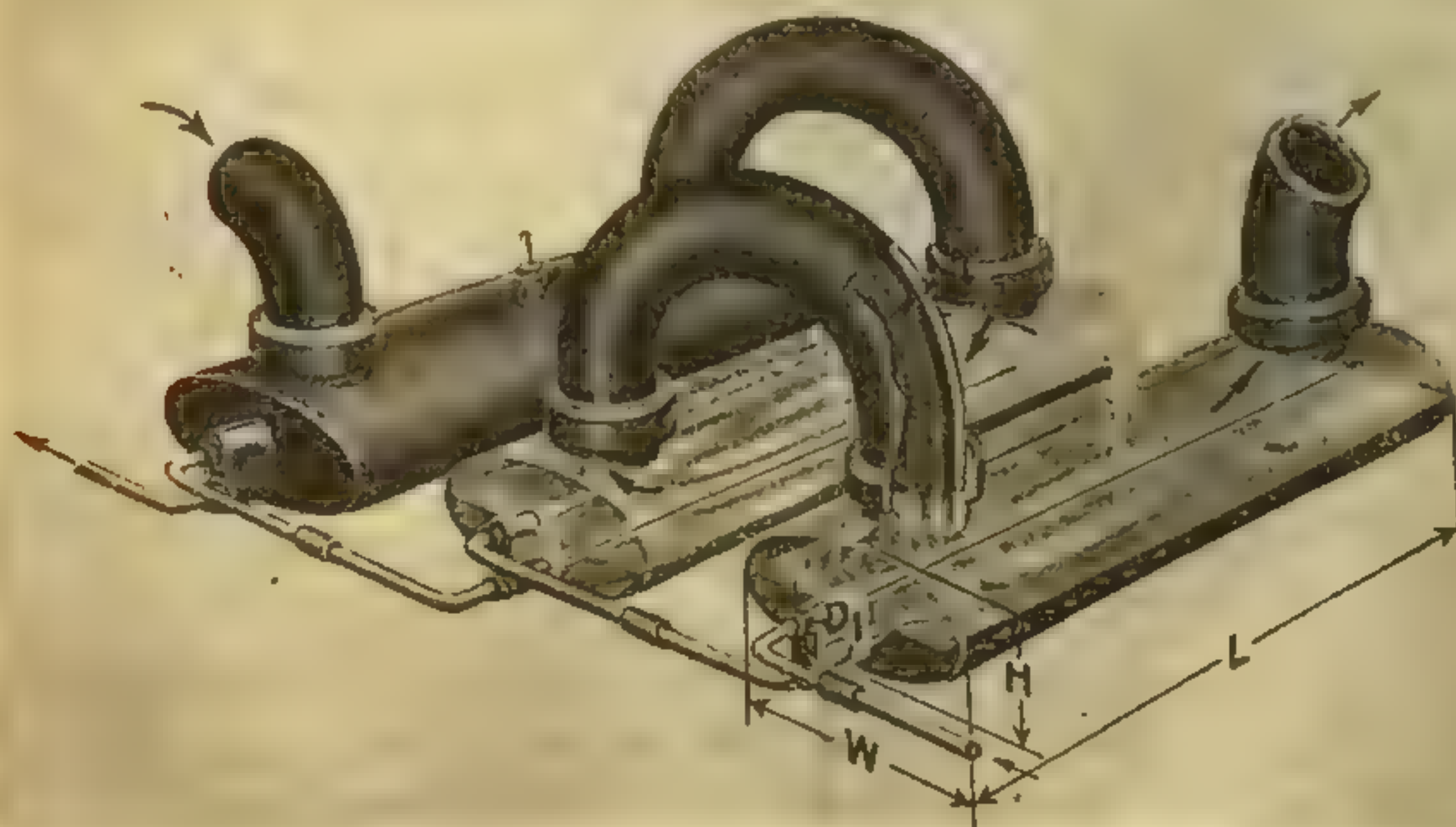
(Cellarius) (фиг. 201). В верхней части баллона имеются два штуцера для входа и выхода газов. С левой стороны баллона показаны трубки для ввода и вывода кислоты. Баллоны с целью интенсивного охлаждения помещаются в резервуар с водой. Баллоны Целлариуса

удобнее вышеописанных, занимают меньше места и проще в обслуживании. Заслуживают внимания и имеют распространение на практике абсорберы системы Мейера (Meyer). Эти абсорберы в сечении овальные (фиг. 202), движение в них газа и кислоты строго совершается по принципу противотока. Абсорберы Мейера отличаются от других большой площадью соприкосновения газа с жидкостью. Абсорберы Мейера имеют объем в 235 л и охлаждающую поверхность в 2,8 кв. м (размеры, согласно обозначению на фиг. 202: $H = 400$ мм; $L = 1600$ мм и $W = 600$ мм).



Фиг. 201.

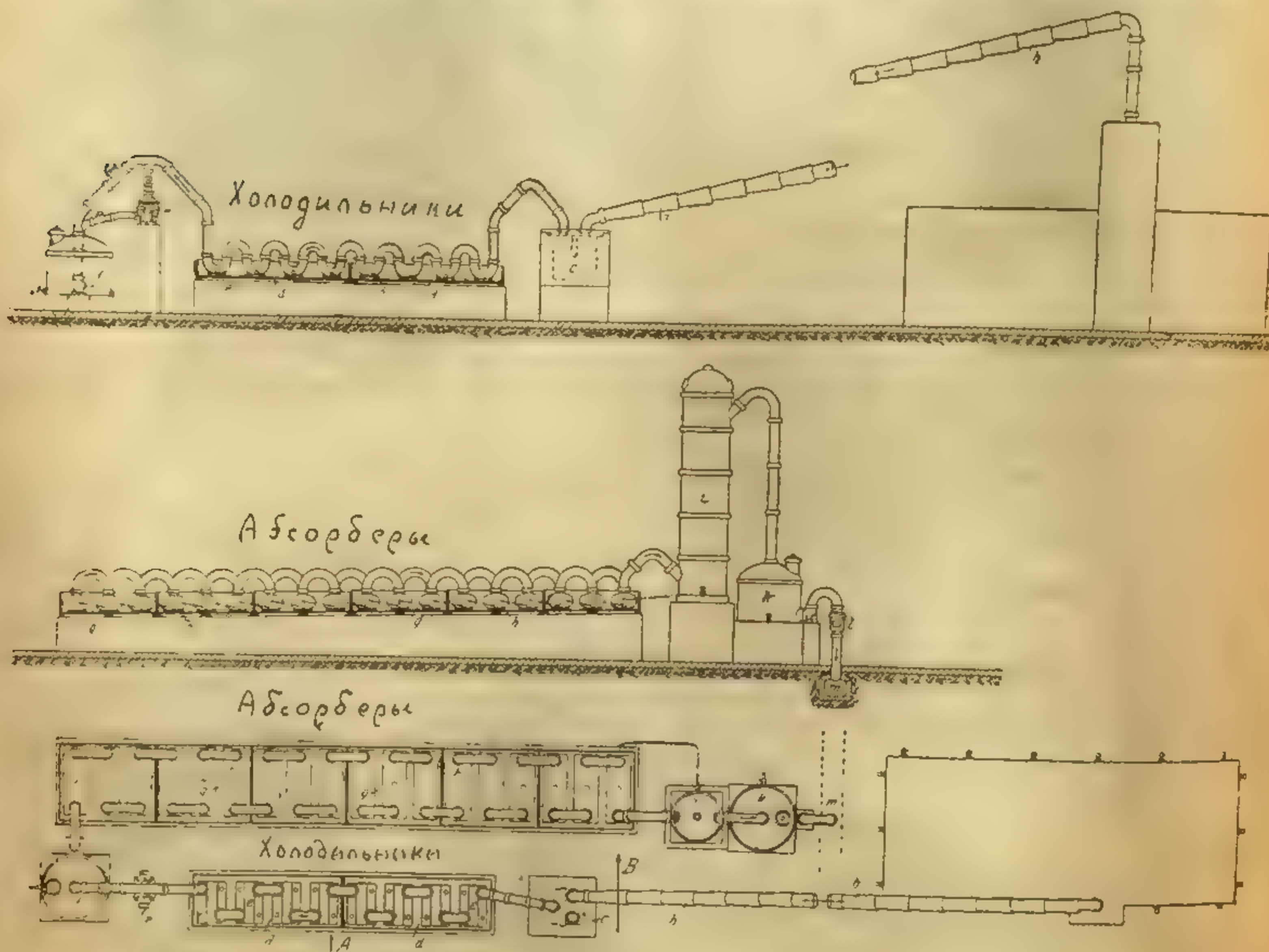
На фиг. 203 дана схема конденсационной установки, оборудованной абсорберами Мейера. Хлористый водород из печи по трубе *b*, составленной из конусообразных гончарных труб, поступает в ящик *c*, сделанный из каменных плит; ящик *c* имеет перегородку, не доходя-



Фиг. 202.

щую до его дна, и является пыльной камерой для газа. Из ящика *c* газы по гончарной трубе поступают в холодильник, состоящий из гончарных абсорберов Мейера *e*, помещенных в деревянный ящик *d*, в котором непрерывно циркулирует вода. Из холодильника газ поступает в эксгаустер *p*, затем гончарный фильтр *f*, насаженный

коксом или мелким гравием. Охлажденный и очищенный газ поступает в ряд абсорберов *h* системы Мейера, помещенных в деревянный ящик *g*, в котором циркулирует вода. Из баллонов газ поступает в гончарную башню *i*, насаженную коксом или гончарными шарами, орошаемыми водой. Вытекающая из башни *i* слабая соляная кислота по трубке (см. пунктир) поступает в баллоны для дальнейшего поглощения HCl . Газы из башни, не содержащие HCl или содержащие



Фиг. 203.

незначительный процент его, поступают в фильтр *k*, насаженный коксом, который улавливает брызги кислоты, увлеченные движущимся газом. Пройдя контрольный фонарь *l*, отработанные газы поступают в боров *m* дымовой трубы.

Эта система конденсации в течение суток может дать около 300 кг соляной кислоты в 24° Bé (39,1% HCl).

Применяемый для присасывания газа керамиковый эксгаустер отдельно изображен на фиг. 204.

В практику конденсации хлористого водорода начинает входить система Фришера (Friescher), в которой применен принцип пробулькивания хлористого водорода через слой кислоты. Для лучшего

поглощения HCl абсорберы сверху постоянно орошаются водой. Благодаря такому принципу удастся сэкономить место, занимаемое конденсационной установкой.

Конденсационная установка системы Фришера изображена на фиг. 205. Газы, содержащие хлористый водород, из сульфатных печей (или из аппаратов для синтетического получения HCl) по трубе *a* поступают в полую башню *A*, сделанную из кислотоупорных каменных плит. В этой башне происходит частичное охлаждение газа. Кроме того в этой башне оседает та пыль сульфата, которая обычно уносится газами. Затем газы по трубе *b* поступают в керамиковый холодильник *B*. В этом холодильнике газ проходит через четыре секции параллельно расположенных вертикальных труб, в которых газ идет сверху вниз. Кислота, которая конденсируется в башне *A*, стекает в баллон *E*, а из холодильника *B* — в баллон *F*.

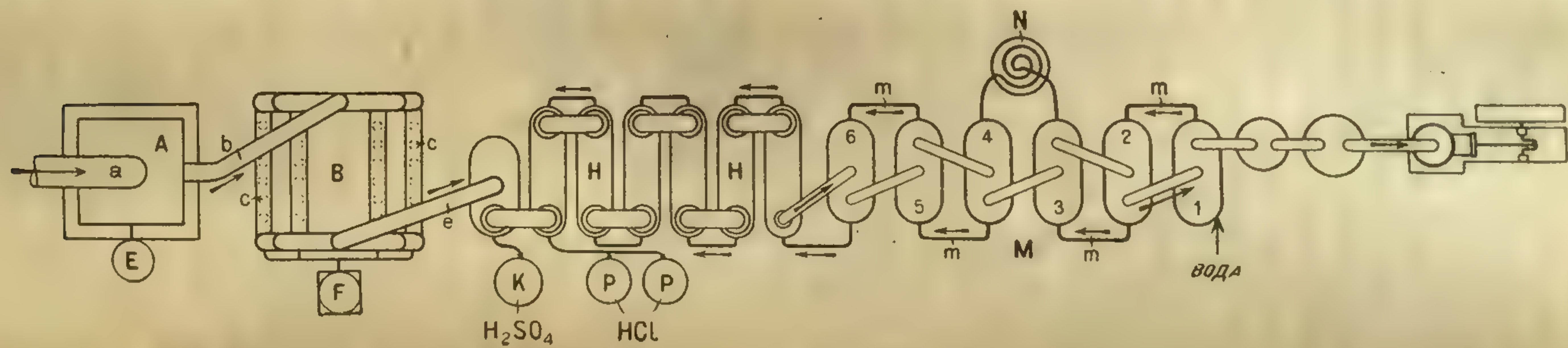
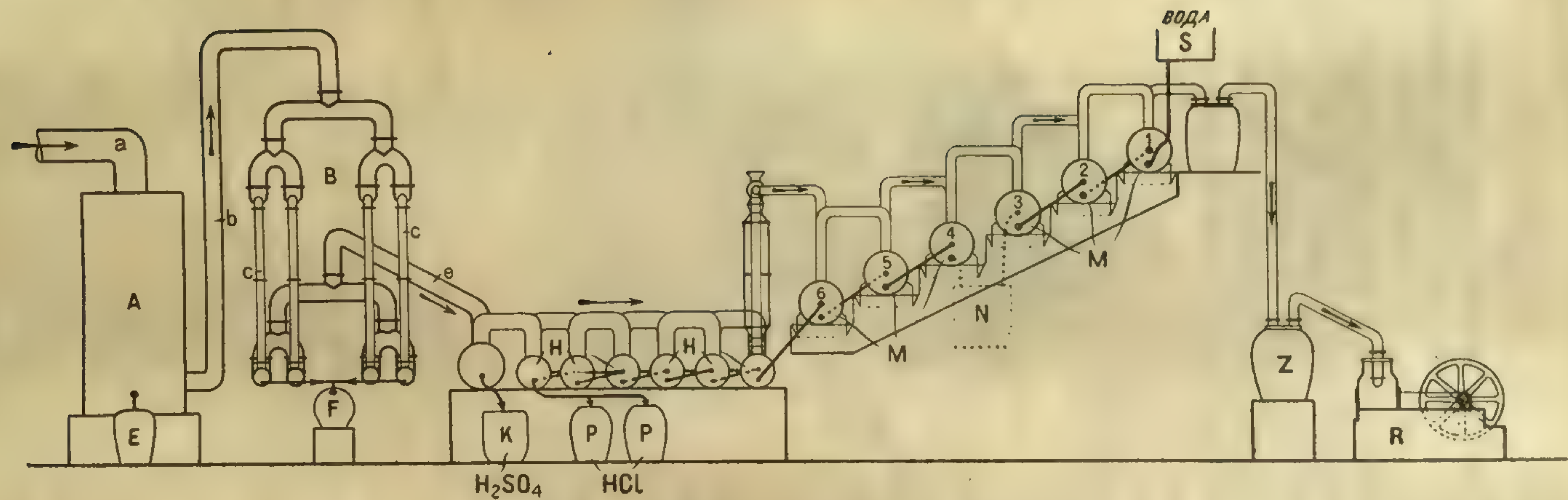
Из холодильника *B* газы по трубе *e* поступают в ряд последовательно соединенных баллонов *H*, *H*. В первом баллоне конденсируется соляная кислота, загрязненная серной кислотой. Эта кислота стекает в баллон *K*.

Вода из баллона *S* поступает в ряд террасорасположенных керамиковых баллонов *M*, *M*, в которых газ пробулькивает через слой воды. Последняя, переливаясь по трубам *m*, *m*, поглощает хлористый водород, который идет навстречу движущейся воде. Между средними террасорасположенными баллонами помещен керамиковый холодильник *N*, в который кислота поступает из баллона *З* и входит в баллон *4*. Этот холодильник поставлен для охлаждения кислоты, так как поглощение HCl сопряжено с повышением температуры. Террасорасположенные баллоны *M*, *M* внутри имеют горизонтальные перегородки с отверстиями, через которые пробулькивает газ. С этой целью одна из труб для газа опущена ниже этой перегородки.

Поверхность баллонов *M*, *M* постоянно охлаждается водой. Из баллонов *M*, *M* кислота поступает в ряд горизонтально расположенных баллонов *H*, *H*. Готовый товар стекает в баллоны *P*, *P*.



Фиг. 204.



Фиг. 205.

Для получения вакуума в системе служит вакуум-насос *R*. Находящийся перед насосом баллон *Z* наполняют раствором соды или известкового молока для поглощения следов хлористого водорода.

Насос *R* работает при всасывании и постоянном выбрасывании известкового молока, которое предохраняет насос от разрушаемого действия следов HCl .

Система Фришера отличается от вышеописанных конденсационных систем своей компактностью. К недостаткам этой системы следует отнести относительно большой расход энергии на вакуум-насос, которому приходится просасывать газы через слой кислоты. Однако компактность системы, что связано с малой площадью, занимаемой ею, и малое число баллонов делают эту систему выгодной в эксплуатации.

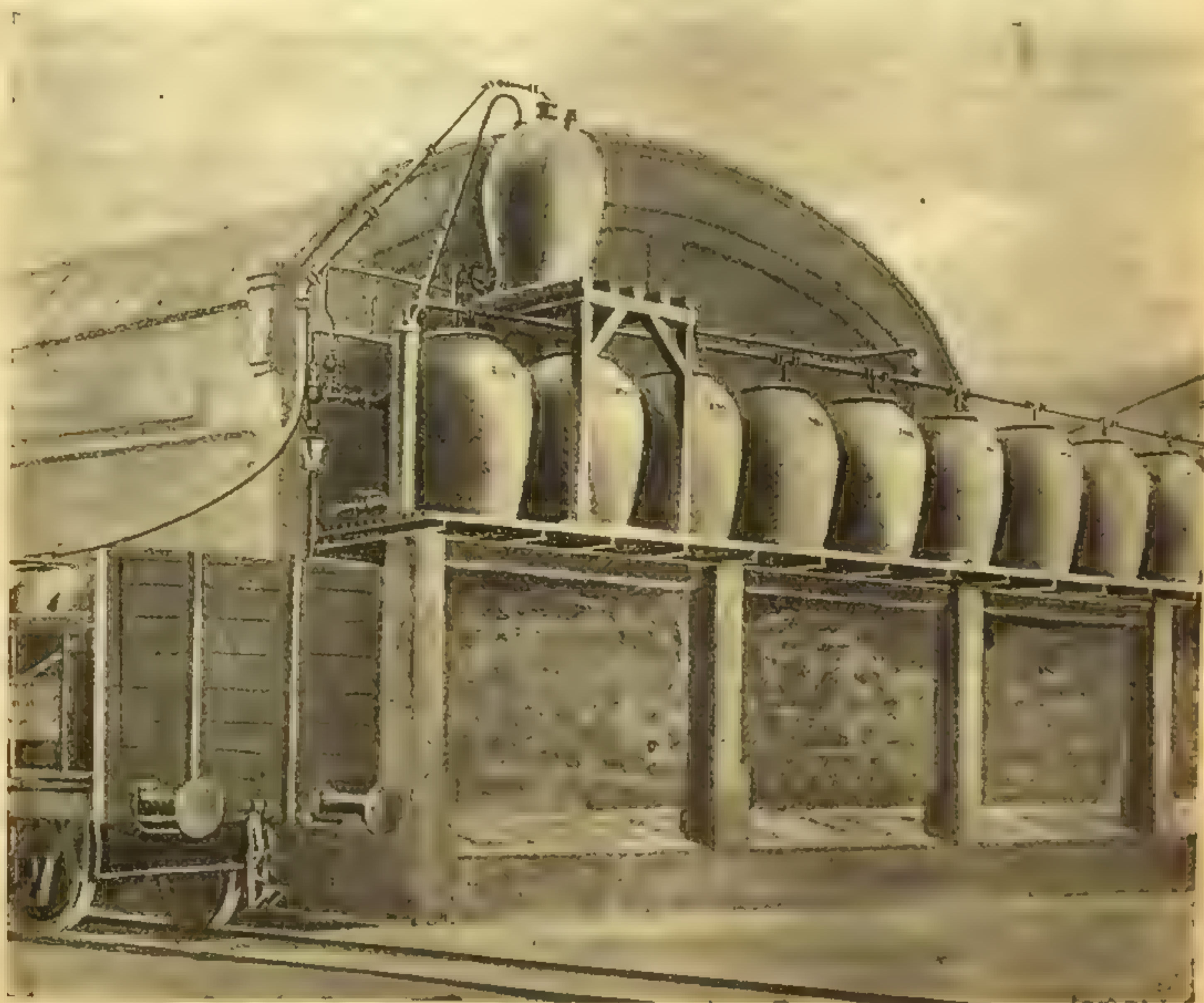
В английской системе конденсации соляной кислоты применяют только большой длины трубы и башни. Газы из чаши, с муфеля или с пламенного пространства по трубам протяжением до 100 м направляют в высокие, сделанные из каменных плит башни, насаженные коксом, орошаемым водой и кислотой. На одну пламенную печь с переработкой 7 т соли в сутки ставят две башни: одну высотой около 11 м и с площадью основания в 3,2 кв. м (холодная башня); другую высотой в 18 м и с площадью основания в 4,8 кв. м (горячая башня). Газы как из чаши, так и из муфеля или с пода пламенного пространства направляют в первую горячую башню, откуда газы идут во вторую холодную башню. Вторая (холодная) башня орошается водой, которая дает по выходе из башни слабую соляную кислоту в $1,2^\circ \text{Be}$, качаемую насосом на верх первой (горячей) башни, из которой вытекает крепкая соляная кислота ($17-18^\circ \text{Be}$).

В первую (горячую) башню газы входят с температурой от 45 до 75° (эта температура зависит от температуры внешнего воздуха). Температура газов, входящих во вторую (холодную) башню, варьирует от 30 до 45° . Из горячей башни соляная кислота (готовый продукт) вытекает с температурой от 30 до 45° . При правильном режиме этой конденсационной системы в исходящих из второй (холодной) башни газах содержится около 0,0003—0,0004 г HCl в л.

Трубы из чаши — керамиковые; трубы с пламенного пространства (или с муфеля) вначале — чугунные, затем также керамиковые. Английская система конденсации HCl весьма удобна для установок с большой производительностью, занимает мало места и отличается от вышеописанных систем простотой ухода. Одна мощная установка английской конденсационной системы работает в СССР, конденсируя газы пламенных ручных сульфатных печей большой производительности.

Хранение и транспорт соляной кислоты.

Хранение соляной кислоты производят в керамиковых баллонах, вмещающих 1000 л и более HCl . Такая установка для хранения изображена на фиг. 206. Соляную кислоту подают в верхний баллон сжатым воздухом по гибкому резиновому рукаву из баллонов, находящихся на железнодорожной платформе. Такая платформа с установленными на ней двенадцатью баллонами, вмещающими каждый по



Фиг. 206.

1000 л соляной кислоты, изображена на фиг. 207. Всего следовательно на одной платформе перевозится 12000 л соляной кислоты, что соответствует по весу 13 т (нормальная грузоподъемность железнодорожных вагонов СССР составляет 16,5 т).

В последние годы хранение соляной кислоты производят в деревянных гуммированных (обложенных резиной) резервуарах (фиг. 208), в которых помещается до 30 т соляной кислоты.

В С.-А. Соед. Штатах транспорт соляной кислоты осуществляют в бочках, сделанных из особого кислотоупорного металла, или в цистернах, обложенных внутри резиной (фиг. 209).



Фиг. 207.

Транспорт соляной кислоты в СССР осуществляют в стеклянных бутылках или баллонах, поставленных в плетеные из прутьев корзины с прокладкой между стенками и корзиной соломы (реже стружек). В бутылки помещается от 20 до 25 кг, в баллоне — до 65 кг соляной кислоты в 18—19° Вё.

Анализ соляной кислоты и сульфата.

Соляную кислоту анализируют на содержание в ней HCl , серной кислоты, SO_2 , Fe и As . Содержание в соляной кислоте HCl варьирует от 28 до 32%, что соответствует 18—20° Вё.

Кислота, полученная конденсацией HCl , выходящего из чаши, содержит меньший процент H_2SO_4 , чем кислота с муфеля или с пода



Фиг. 208.

печи. Содержание H_2SO_4 в чашечной кислоте редко превышает $0,3\%$, в то время как муфельная кислота содержит иногда до 2% H_2SO_4 . Содержание Fe_2O_3 достигает $0,03\%$ (кислота с чаши) и $0,01\%$ в кислоте с муфеля. Содержание нелетучего остатка достигает 2% ; в хороших сортах содержание твердого остатка не превышает 1% .



Фиг. 209.

У нас принят на техническую соляную кислоту следующий стандарт:

Удельный вес . . . 1,141 — 1,144 ($18^\circ Be \pm 0,2^\circ Be$)	Fe + Al . . . не более $0,03\%$
Содержание HCl. . . $27,5\%$ ($\pm 0,3\%$)	Мышьяка . . . $0,015\%$
Серной кислоты (SO_3) не более $0,6\%$	Отсутствие осадка.

Соляная кислота может иметь слабо желтый цвет.

У нас приняты следующие методы анализа технической соляной кислоты.

Удельный вес определяют рациональным ареометром Боме при $15^\circ C$, внося поправку на температуру по нижеследующей таблице:

Удельный вес	Изменения удельного веса для $\pm 1^\circ C$
1,000 — 1,040	0,0002
1,041 — 1,085	0,0003
1,086 — 1,120	0,0004
1,121 — 1,155	0,0005
1,156 — 1,200	0,0006

Содержание HCl. Около 25 г соляной кислоты разбавляют водой до 250 куб. см; 50 куб. см раствора титруют 1 N раствором NaOH. Индикатор — метилоранж. Из полученной общей кислотности вычитают содержание H_2SO_4 . 1 куб. см 1 N раствора NaOH соответствует 0,03647 г HCl.

Содержание серной кислоты. Серную кислоту определяют в виде $BaSO_4$ осаждением 10-процентным раствором $BaCl_2$ из разбавленной HCl, почти нейтрализованной содой, при температуре кипения.

Содержание железа и алюминия. 50—100 г кислоты разбавляют водой в 4—5 раз и нагревают до кипения. К раствору прибавляют азотной кислоты и затем

по каплям — 25-процентного аммиака, избегая избытка его, и сейчас же фильтруют через беззольный фильтр.

Осадок промывают несколько раз горячей водой; окончательное промывание осадка производят горячим 2-процентным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака до тех пор, пока проба промывных вод, подкисленная азотной кислотой, не перестанет давать мути с каплей однопроцентного раствора азотносеребряной соли.

Влажный осадок гидратов окисей алюминия и железа вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель и нагревают, сперва очень слабо, потом сильнее, при хорошем доступе воздуха. Когда выгорит уголь фильтра, тиглю дают остыть и смачивают его содержимое 2—3 каплями крепкой азотной кислоты.

После очень осторожного высушивания над пламенем горелки тигель сильно прокаливают в течение 20 минут и, охладив в эксикаторе, взвешивают. Прокаливание повторяют до получения постоянного веса.

Содержание мышьяка. В вюрцевскую колбу емкостью около 300 куб. см с широкой отводной трубкой, к которой посредством шлифа присоединен змеевидный холодильник и в горло которой вставляется пришлифованная небольшая капельная воронка с трубкой, идущей почти до дна колбы, вливают около 100 г испытуемой кислоты, прибавив предварительно около 3 г бромистоводородного гидразина. Затем ведут отгонку до тех пор, пока в перегонной колбе останется около 20 куб. см жидкости. Дистиллят собирают в стакан, в который налито немного воды. Во избежание потери дистиллята через холодильник пускают быстрый ток воды, а приемный стакан поддерживают в таком состоянии, чтобы дистилляционная трубка слегка была погружена в жидкость, но тщательно избегая возможности всасывания жидкости в колбу. По окончании отгонки прибавляют к дистилляту несколько капель фенолфталеина и кусочками чистый едкий кали до щелочной реакции. Затем подкисляют соляной кислотой, прибавляют около 20 г двууглекислого натрия, после чего титруют 0,1 N раствором иода до синего окрашивания крахмала, который вводят лишь к концу титрования. 1 куб. см 0,1 N раствора иода соответствует 0,00375 г As.

Для контроля полноты отгонки в перегонную колбу вводят еще до 50 г чистой концентрированной соляной кислоты и продолжают перегонку в отдельный стакан; при этом качественно испытывают отдельные порции дистиллята сероводородом на мышьяк, и если таковой окажется, то с новым дистиллятом делают то же, что и с первым.

Если нет бромистоводородного гидразина, можно взять какую-либо другую его соль, но в этом случае прибавляют еще 1 г бромистого калия. Взамен гидразина можно взять также 1 г бромистого калия и пирогаллол и в крайнем случае сернокислую закись железа (около 10 г), но в последнем случае необходимо провести 2—3 отгонки, прибавляя перед новыми перегонками свежие порции чистой соляной кислоты.

При испытании сульфата ограничиваются определением неразложившегося „хлористого натрия“ и „свободной кислоты“. Иногда определяют содержание нерастворимого остатка, CaO , MgO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Последнее определяют в тех случаях, когда сульфат предназначается для стекловаренных заводов, так как сульфат, содержащий железо, окрашивает стекло в зеленоватый цвет.

Содержание Na_2SO_4 в сульфате в среднем 96%, при минимуме в 94 и максимуме в 97%. Свободной серной кислоты сульфат среднего качества содержит около 1%, при минимуме в 0,5%. Содержание

хлористого натрия варьирует от 0,1 до 1%, в зависимости от ведения процесса: при хорошем перемешивании массы содержание NaCl в сульфате падает и наоборот при плохом перемешивании — достигает 1 1/2% и выше.

Содержание Fe_2O_3 в сульфате в зависимости от качества применяемой для разложения NaCl серной кислоты варьирует от 0,15 до 0,01%. Сульфат, содержащий более 0,07% Fe_2O_3 , не может быть применен для фабрикации хороших стекол, в частности для фабрикации зеркального стекла.

Содержание CaSO_4 варьирует от 0,1 до 0,7%, MgSO_4 — от следов до 0,6% и т. д.

При недостаточной загрузке в печь соли сульфат получается кислый, т. е. содержит H_2SO_4 . Наоборот при избыточной загрузке соли содержание ее в сульфате повышается. В стандарте, принятом в СССР, фигурирует сумма $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

У нас принят следующий стандарт на сульфат:

Na_2SO_4	93 — 95 %	Fe_2O_3 не более	0,4 %
Влаги не более	0,2 %	Al_2O_3 "	0,2 %
Нераств. остатка не более	1,2 %	Цвет сульфата — белый с желтоватым оттенком.	
Кислотность (H_2SO_4) } Поваренн. соли (NaCl) }	не более 3 %		

Нерастворимый остаток, H_2SO_4 , NaCl , Al_2O_3 и Fe_2O_3 — даны в стандарте на сухое вещество.

Содержание Na_2SO_4 . Навеску сульфата в 1 г растворяют в малом количестве воды, нагревают до кипения и осаждают Ca , Al и Fe раствором аммиака и углекислого аммония.

После кипячения осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат и все промывные воды собирают во взвешенную платиновую чашку, прибавляют немного сернокислого аммония и, выпарив досуха на водяной бане, прокаливают до постоянного веса.

Полученный после прокаливания остаток должен растворяться в малом количестве воды без остатка, с нейтральной реакцией, и не должен содержать хлора.

Из полученного веса вычитают количество сернокислого натрия, соответствующее найденному количеству хлора.

Содержание влаги. Навеску в 5 г сульфата слабо прокаливают до постоянного веса в платиновом тигле или чашке.

Содержание нерастворимого минерального остатка. Навеску в 20 г сульфата растворяют в возможно малом количестве воды, фильтруют через беззольный фильтр, промывают водой, помещают фильтр с нерастворимым остатком в фарфоровый тигель, прокаливают и взвешивают.

Кислотность. Фильтрат и промывные воды от нерастворимого остатка собирают в мерную колбу емкостью в 250 куб. см и прибавляют воды до черты; взяв пипеткой 50 куб. см, титруют с метилоранжем 1 N раствором NaOH . 1 куб. см 1 N раствора NaOH соответствует 0,0403 г SO_3 .

Примечание. Можно титровать без индикатора, наблюдая момент нейтрализации по выпадению первых исчезающих хлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Содержание NaCl (способ Моор'а). 50 куб. см фильтрата от нерастворимого остатка титруют 0,1 N раствором AgNO_3 . Индикатор — K_2CrO_4 . 1 куб. см 0,1 N раствора AgNO_3 соответствует 0,005846 г NaCl.

Содержание полуторных окислов (Al_2O_3 и Fe_2O_3). Навеску 10 г сульфата растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой и фильтруют; фильтрат нагревают до кипения и осаждают Fe и Al раствором аммиака, избегая избытка его. Фильтруют через беззольный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком сушат, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают.

Содержание Fe_2O_3 . Осажденные аммиаком гидраты окисей Fe и Al растворяют в слабой серной кислоте (1:5), собирая раствор в колбу емкостью около 300 куб. см. В этой колбе при слабом нагревании восстанавливают металлическим цинком (от 3 до 5 г), свободным от железа, окись железа в закись.

Когда восстановление закончено (проба роданистым калием) и весь цинк растворился, колбу охлаждают и, разбавив ее содержимое водой, титруют 0,1 N раствором KMnO_4 до появления слабо розового, не исчезающего окрашивания.

При восстановлении, во время нагревания и охлаждения, колбу закрывают пробкой с резиновым клапаном Бунзена.

1 куб. см 0,1 N раствора KMnO_4 соответствует 0,0056 г Fe.

Сорта соляной кислоты. Различают два сорта соляной кислоты: чашечную и муфельную, или кислоту, полученную конденсацией HCl с пода пламенной печи. Кислота с чаши, как мы указывали выше, в смысле содержания H_2SO_4 чище муфельной. Муфельная кислота, содержащая подчас значительный процент H_2SO_4 , с целью удаления последней обрабатывается минералом витеритом (BaCO_3), который H_2SO_4 переводит в нерастворимый BaSO_4 , оседающий на дно сосуда, в котором производят реакцию: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Соляная кислота, полученная с механических сульфатных печей, бывает лишь одного сорта, так как там процесс протекает в одну фазу.

Техническая соляная кислота обычно окрашена в желтоватый, а иногда в желтовато-красный цвет вследствие содержания в ней Fe, присутствия свободного хлора и органических веществ.

Статистика производства соляной кислоты.

В довоенной России ежегодно приготавлилось около 75 000 т соляной кислоты, считая ее на 18° Вé. Изготовлением соляной кислоты были заняты 21 завод. В течение года заводы перерабатывали около 50 000 т соли, что составляет ничтожный процент от общей добычи соли, а именно всего лишь 2,5%.

Главное количество соляной кислоты расходовалось на производство хлористого цинка и хлорной извести (способ Вельдона).

Ввоз соляной кислоты из-за границы не превышал 0,5% всей выработки в довоенной России.

Производство соляной кислоты в довоенной России и в СССР дано в следующей таблице (в т):

1912 г.	72 410	1925/26 г.	43 308
1913 "	77 990	1926/27 "	46 481
1914 "	35 896	1927/28 "	54 097
1924/25 "			

Выработка сульфата в последние годы составляет около 35 000 *т* в год.

Производство соляной кислоты (считая на 20° Bé) в Австро-Венгрии в 1913 году достигало 63 000 *т*; в Соединенн. Штатах в 1914 году — 168 000 *т*, в 1917 г. — 184 300 *т*, в 1918 г. — 223 000 *т*, в 1927 г. — 221 000 *т* (разных крепостей). В работе находилось 37 заводов.

В Англии, где еще существует способ получения соды по Леблану (из сульфата), выработкой соляной кислоты в 1918 году было занято 69 заводов, в Бельгии (в 1911 году) — 11 заводов.

В СССР большинство заводов соляную кислоту вырабатывают в ручных муфельных печах. Один завод имеет крупную установку, оборудованную пламенными ручными печами, а три завода уже применяют механические сульфатные печи. Один завод получает соляную кислоту в качестве побочного продукта при хлорировании органических соединений. Соляную кислоту синтезом из элементов у нас не изготовляют.

ЛИТЕРАТУРА ПО СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ.

- В. Ильинский, Соль. Статья в сборнике „Нерудные ископаемые“, том III, стр. 93, 1927 г.
- Каменная соль и соляные озера, изд. „Ком. естеств. производительных сил России“, 1924 г.
- И. Егунов, Соль и соляные озера. — „Источники минерального сырья для химической промышленности“, том II, 1928 г.
- Чингиз-Ильдрым, Соляные озера Азербайджана, „Журнал Химич. промышлен.“, № 2, стр. 10, 1929 г.
- G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie, том II, 1909 г.
- B. Waeser, Schwefelsäure, Sulfat und Salzsäure, 1927 г.
- O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, том III, стр. 258, 1927 г.
- B. Neumann, Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige (Muspratt's), стр. 915, 1927 г.
- З. Вульфсон и И. Покрышевский, Механические сульфатные печи, „Журнал химич. промышленности“, том IV, № 11, 1927 г.
- N. Laury, Hydrochloric Acid and Sodium Sulfate, 1927 г.
- H. Rabe, Salzsäure — Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, том IX, стр. 691, 1921 г.
- Küster, Über Sulfat-Salzsäureherstellung, „Chemiker-Zeitung“, 43, стр. 249, 1919 г.
- Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, том I, стр. 900, 1921 г.
- П. Федотьев, Технический анализ минеральных веществ, выпуск IV, 1926 г.
- П. Лукьянов, Стандарты в основной химической промышленности, 1928 г.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Абсорберы** для серного ангидрида, 210, 216, 223, 227.
- Абсорбция** азотной кислоты, 279.
" соляной " 346.
- Автоматические газоанализаторы** для SO_2 , 109.
- Автоматические газоанализаторы** для CO_2 , 38.
- Автоматические монтажу**, 145.
- Агломерация колчеданных огарков**, 110.
- Азотная кислота** из аммиака, 272.
" " " воздуха, 256.
" " " отработанных кис-
лот, 299.
- Азотная кислота** из селитры, 280, 287.
- Аккумуляторная кислота**, 237, 242.
- Американская сера**, 65.
- Американский колчедан**, 47.
- Анализ азотной кислоты**, 300.
" аммиака, 280.
" бисульфата, 300, 302.
" гловальной кислоты, 155.
" извести обожженной, 38.
" известняка, 26.
" колчеданных огарков, 109.
" купоросного масла, 239.
" нитрозы, 154.
" окиси кальция, 38.
" олеума, 239.
" печных газов, 109.
" поваренной соли, 332.
" селитры, 283, 285.
" серного колчедана, 51.
" серной кислоты, 238.
" серы, 79.
" соляной кислоты, 357.
" сульфата, 357.
" углекислого газа, 37.
" цинковой обманки, 61.
- Анализ цинковых огарков**, 109.
- Ангидридный холодильник**, 210.
- Ангидрит**, 80, 105.
- Андезит кавказский**, 192.
- Антихлор**, 121.
- Аппараты для концентрирования серной кислоты**, 189.
- Ареометры**, 137.
- Асбест платинированный**, 210, 215.
- Баллоны для абсорбции** HNO_3 , 288.
" " " HCl , 348.
" " " Мейера, 351.
" " " Целлариуса, 350.
- Барит**, 76.
- Баткак**, 312.
- Башенная система** Гайяра, 182.
" " Опля, 174.
" " Петерсена, 171.
" " Шмиделя и
Кленке, 180.
- Башня Гей-Люссака**, 135, 144.
" Гловера, 134, 137.
- Бисульфат**, 289, 296.
- Бисульфит калия**, 121.
" кальция, 121.
- Бисульфит натрия**, 121.
- Боме шкала**, 137.
- Борнит**, 85.
- Буровые скважины для рассола**, 322.
- Вакуум-аппараты для рассолов**, 325.
- Вентиляторы для газа**, 162, 353.
- Волчки-интенсификаторы**, 183.
- Вольвикская лава**, 192.
- Выварочная соль**, 319, 321.
- Газоанализаторы для** SO_2 , 109.
" " CO_2 , 38.

- Газволюметр, 285, 286.
 Газоочистительная масса, 62, 77, 80, 105.
 Газы металлургических печей, 55.
 Гипосульфит, 121.
 Гипс, 80, 105.
 Градусы Боме, 137.
 Гранатка, 314.
 Денитрация кислот, 139, 148, 299.
 Диссоциация гипса, 105.
 " углекислого кальция, 27.
 Донная кислота, 154.
 Дуговой способ получения азотной кислоты, 252.
 Дымящая азотная кислота, 302.
 " серная " 200.
 Известковая селитра, 262.
 Известкообжигательные печи, 32.
 Известняк, 25.
 Илецкая каменная соль, 319.
 Интенсивный камерный процесс, 158.
 Испанский колчедан, 46.
 Кавказский колчедан, 49.
 Калькарони, 68.
 Кальций-карбид, 253.
 " цианамид, 253.
 Каменная соль, 318.
 Камерная система Милльс-Пакарда, 168.
 Камерная система Моритца, 165.
 Камерные кристаллы, 148.
 Камерный способ, 134.
 Камера пылеочистительная Говарда, 125.
 Камера электрическая Коттреля, 127.
 Капельная кислота, 154.
 Каркас камер, 143.
 Каскадные аппараты для концентрации, 189.
 Катализаторы, 15, 200.
 Каличе, 281.
 Кильны, 89.
 Кислотоупорная лава, 189.
 Колчедан медный, 45.
 " мышьяковистый, 45.
 " серный 45.
 Колчеданные огарки, 49, 109.
 Комовая сера, 71.
 Компрессоры для газа, 210.
 Компримированная углекислота, 38.
 Конгело, 280.
 Конденсаторы электрические, 199.
 Конденсация окислов азота, 279, 288, 294, 295.
 Конденсация хлористого водорода, 346.
 Конические камеры, 168.
 Контактные аппараты, 210, 215, 220, 223, 226, 277.
 Контактный способ получения серной кислоты, 200.
 Контроль печей для SO_2 , 108.
 Контроль печей для CO_2 , 37.
 " производства серной кислоты, 153.
 Концентрирование азотной кислоты, 297.
 " серной кислоты, 187.
 Корень — самосадочная соль, 312.
 Костра, 281.
 Красная азотная кислота, 302.
 Крепкая водка, 253.
 Кука, 281.
 Купоросное масло, 187.
 Купоросный сланец, 200.
 Ламингова масса, 77.
 Лигспикель, 85.
 Литрованная сера, 73, 78.
 Луизианская " 65, 78.
 Магнитный колчедан, 85.
 Марказит, 45, 85.
 Маслоотделители, 210, 226.
 Медный колчедан, 45, 50.
 Медь колчеданных огарков, 114.
 Мел, 25.
 Механическая технология, 10.
 Механические колчеданные печи, 93.
 " сульфатные " 338.
 Мирабилит, 62.
 Мокрые способы добычи соли, 319.
 Моногидрат, 200.
 Монтежю, 144.
 Морская соль, 329.
 Мрамор, 25.
 Мумия — краска, 113, 119.
 Муфельная соляная кислота, 361.
 Муфельные сульфатные печи, 335.
 Мышьяковый колчедан, 85.

Насадка башен Гей-Люссака, 144.

„ „ Гловера, 138.

„ „ для абсорбции азотной кислоты, 289.

Насадка башен для абсорбции соляной кислоты, 349, 355.

Насосы для кислот, 146.

„ Феррариса, 146.

„ центробежные 146.

Нитрит, 263.

Нитроза, 134, 137.

Нитрозил-серная кислота, 147.

Нитроза-сульфокислота, 149.

Нитрометр, 155, 285.

Новосадка — соль, 312.

Норвежская селитра, 263.

Норвежский колчедан, 47.

Носители катализаторов, 205.

Обманка цинковая, 58.

Огарок колчеданный, 49, 109.

Огневые калориферы для газа, 226, 231.

Окислительные турмы для NO, 262.

Оксид кальция, 27.

Олеум, 200.

Оптический анализ газов, 226.

Основная химическая промышленность, 19.

Отработанные кислоты, 299.

Очистка азотной кислоты, 299.

„ газов колчеданных печей, 121.

„ „ от мышьяка, 206.

„ соляной кислоты, 361.

„ рассолов, 325.

Печи Биркеланда и Эйде, 260.

„ Ведже, 98.

„ Газенклевера, 100.

„ Герресгоффа, 93.

„ Гумбольта, 97.

„ для газоочистительной массы, 105.

„ обжига гипса, 105.

„ сжигания серы, 103.

„ цинковой обманки, 99.

„ кильн, 89.

„ Лурги, 97.

„ Малетра, 92.

„ механические колчеданные, 93.

„ сульфатные, 338.

„ Мосцицкого, 272.

„ муфельные сульфатные, 335.

Печи „Нитрум“, 268.

„ Паулинга, 265.

„ пламенные сульфатные, 334.

„ Спирлет, 100.

„ Шаффнера, 91.

Пипетка для анализа олеума, 240.

Пирит, 45, 85.

Пиросерная кислота, 200.

Пламенные сульфатные печи, 334.

Платинированный асбест, 210, 215.

„ сернокислый магний, 226.

Побочные продукты производства, 11.

Поваренная соль, 308.

Подогреватели для SO₂, 210, 216, 222, 228, 231.

Полиметаллические руды, 60.

Полисульфат натрия, 292.

Промывные башни, 208, 213.

Пульверизаторы для воды, 161.

Пульзометры, 145.

Пыльная камера Говарда, 125.

Рапа соляных озер, 312.

Распределители кислот, 140.

Рафинированная сера, 78.

Регенерационные процессы, 13.

Регенерация контактной массы, 233.

Самосадочная соль, 312.

Свинцовый блеск, 85.

Селикагель, 236.

Селитра, 281.

Селитряная известь, 263.

Сера, 61.

„ из газоочистительной массы, 75.

„ гипса, 75.

„ сернистого газа, 78.

„ содовых остатков, 73.

„ тяжелого шпата 76.

Сернистый газ, 121.

„ кальций, 62, 73.

Серный колчедан, 45.

„ цвет, 73, 78.

Синтетическая соляная кислота, 343.

Синяя кислота, 149.

Сицилийская сера, 68, 78.

Содовые остатки, 62, 73.

Соляная кислота из поваренной соли, 333.

„ синтетическая, 343.

Соль поваренная, 307.

- Сорта азотной кислоты, 30.
" серной " 236.
" серы, 78.
" соляной кислоты, 361.
Состав колчеданных газов, 121.
Состав сульфатных чаш, 337.
Сублимированная сера, 72.
Сульфат, 333, 357.
Сульфатные печи, 334.
Сульфит-целлюлоза, 121.
" калия и натрия 121.
Сульфуриметр, 80.
Сурик железный, 113, 119.
Сухой способ добычи соли, 318.
Сушилки для соли, 326.
Сушильные башни, 208, 219, 222.
Сырцевая сера, 71.
- Тангенциальные камеры**, 171.
Тантаер, 145.
Температурный регулятор, 210, 215.
Теория камерного процесса, 146.
" контактного " 202.
" сжигания азота, 256.
Термосилит, 145.
Технический анализ, 11.
Технология механическая, 10.
" химическая, 10.
Товароведение, 11.
Транспорт азотной кислоты, 302.
" серной " 242.
" соляной " 355.
- Углекислота (производство)**, 27, 32.
" компримированная, 38.
Углекислый кальций, 25.
Укупорка азотной кислоты, 303.
" серной " 242.
" соляной " 357.
Уральский колчедан, 47.
Утилизация колчеданных огарков, 109.
- Флотация руд**, 51, 86.
Форвашер, 208, 212.
Французский колчедан, 47.
- Халькопирит**, 50, 85.
Халькоцит, 85.
Хвосты от флотации, 50, 87.
Химическая технология, 10.
Хлорирующий обжиг огарков, 114.
Хлористый сульфурил, 121.
Холодильники для азотной кислоты, 295.
" " газов, 164, 210.
" " Glover's кислоты, 139.
- Цементная медь**, 119.
Цилиндрики для наполнения башен, 138.
Цинковая обманка, 59.
Цистерны для азотной кислоты, 303.
" " серной " 243.
" " соляной " 357.
- Чашечная соляная кислота**, 361.
Чаши сульфатные, 337.
Черенковая сера, 73, 78.
Чрены для концентрирования серной кислоты, 189.
Чрены для упарки рассолов, 323.
- Шахтная известкообжигательная печь**, 32.
- Электрические камеры Коттрелля**, 127.
Электрические камеры для мышьяка, 206.
Электрические конденсаторы, 199.
- Яды контактные**, 204.
Японская сера, 73, 79.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО РСФСР
МОСКВА—ЛЕНИНГРАД

Тропа на завод

ОБЩЕДОСТУПНОЕ ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ФАБРИЧНО-ЗАВОДСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ОСНОВАННЫХ НА ХИМИЧЕСКИХ ПЕРЕРАБОТКАХ

СОСТАВЛЕНО СПЕЦИАЛИСТАМИ ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
проф. В. Г. ШАПОШНИКОВА
в 6 выпусках

★

СОДЕРЖАНИЕ ВЫПУСКОВ

Вып. I. ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия и законы химии. Основы учения о производстве
Стр. VII, 158. Ц. 90 к.

★

Вып. II. МАТЕРИАЛЬНАЯ ОСНОВА ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Топливо, его состав и свойства. Сжигание топлива в топках и печах. Вода, ее состав и свойства в связи с использованием воды в обиходе и в промышленности. Источники сырья для химической промышленности
Стр. VII, 116. Ц. 60 к.

★

Вып. III. ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основная химическая промышленность. Силикатная промышленность. Искусственные минеральные удобрения. Добывание и обработка металлов
Стр. VII, 198. Ц. 1 р.

★

Вып. IV. ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Пирогенные производства. Жировая промышленность. Кожевенная промышленность и связанные с нею отрасли. Производства, основанные на химических синтезах
Стр. VII, 191. Ц. 1 р.

★

Вып. V. ДОБЫВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОВ

Добывание и переработка крахмала. Сахарное производство. Добывание целлюлозы. Производства, основанные на брожениях. Текстильное производство. Писчебумажное производство
Стр. 202. Ц. 1 р.

★

Вып. VI. ОРГАНИЗАЦИЯ И ЭКОНОМИКА ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Техническое устройство фабрик и заводов. Паровое хозяйство в химических производствах. Контроль, учет и калькуляция производства. Профессиональные вредности и охрана трудящихся. Химическая промышленность в народном хозяйстве.
Стр. VIII, 190. Ц. 1 р.

ПОКУПАЙТЕ КНИГИ В МАГАЗИНАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ
ГОСИЗДАТА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА—ЛЕНИНГРАД

В. ВИЛЬЯМС

НЕФТЬ, ЕЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СВОЙСТВА, ДОБЫЧА
И ПЕРЕРАБОТКА

Стр. 181.

Ц. 75 к.

★

А. СЕМЕНОВ

ИСПЫТАНИЕ КАЧЕСТВА МАЛЯРНЫХ И ХУДОЖЕ-
СТВЕННЫХ КРАСОК

Стр. 84.

Ц. 60 к.

★

Г. Е. ФИРЦ-ДАВИД

ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСОК

Стр. 320.

Ц. 3 р. 75 к.

★

Е. С. ГУРЕВИЧ и С. С. ГУРЕВИЧ

СПУТНИК ПРАКТИКАНТА. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ
РЕЦЕПТЫ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ
СОВЕТЫ

Издание 2-е (Гиза 1-е)

Стр. 1323.

Ц. 10 р.

★

А. Г. ПОПИЧ и К. А. ЛЮТЕР

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИХ ПРОИЗВОДСТВО,
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ
ИСПОЛНЕНИЯ

Стр. 204 + 2 табл.

Ц. 3 р.

ПОКУПАЙТЕ КНИГИ В МАГАЗИНАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ
ГОСИЗДАТА

СТВО

БЫЧА

ц. 75 к

ОЖЕ-

60 к

СОК

75 к.

ИЕ

Е

р.

О,

Ы

О,

К

48
+ 75



Handwritten text in the upper middle section, possibly a list or a short paragraph.

Handwritten text line separating the upper and lower sections.

Handwritten text in the middle section, possibly a title or a heading.

Handwritten text in the lower middle section, possibly a list or a short paragraph.

Handwritten text line in the lower middle section.

Handwritten text in the left margin, possibly a list or a short paragraph.



Handwritten text in the bottom left corner.

Handwritten text in the bottom right corner.









**ВСЕГДА
не верьте
тому что
кажется,
верьте
ТОЛЬКО
доказательствам.**



PIC•COLLAGE

Чарльз Диккенс. «Большие надежды» 1861 г.